



**Universidade de Aveiro**  
**Departamento de Química**  
**Ano 2017**

**TIM CLASING**

**TINGIMENTO DE FIBRAS CELULÓSICAS  
COM CORANTES DE ÚLTIMA GERAÇÃO**





**Universidade de Aveiro**  
**Departamento de Química**  
**Ano 2017**

**TIM CLASING**

## **TINGIMENTO DE FIBRAS CELULÓSICAS COM CORANTES DE ÚLTIMA GERAÇÃO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica da Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco, Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, e do Engenheiro Daniel Moreira Domingues, Responsável da Tinturaria de Malhas na TMG - Acabamentos Têxteis, S.A.



## **o júri**

Presidente:

**Prof. Dr. Carlos Manuel Santos Silva**

Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria Inês Purcell de Portugal Branco**

Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

**Dr.<sup>a</sup> Ana Cláudia Relvas Vieira Dias**

Equiparada a Investigadora Auxiliar do CESAM / Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

À Dr.<sup>a</sup> Inês Portugal pela orientação académica, disponibilidade, crítica e ajuda na elaboração e estruturação deste trabalho.

Ao Eng.<sup>o</sup> Daniel Domingues pela orientação e coordenação na TMG – Acabamentos Têxteis, pelo acolhimento na empresa e pelo esforço feito para proporcionar as melhores condições para a realização deste trabalho.

Ao Eng.<sup>o</sup> Luís Cerveira, da Huntsman Textile Effects, pela disponibilidade demonstrada sempre que surgia alguma dúvida.

Por fim, a todos os colaboradores da TMG – Acabamentos Têxteis pelo acolhimento e integração na empresa e pela ajuda nas mais variadas questões. Um obrigado especial à secção de Acabamento de Malhas e à equipa do laboratório de tinturaria.

**palavras-chave** Tingimento por esgotamento, corantes reativos, Avitera SE, sustentabilidade, tingimento livre de arilaminas.

## **resumo**

A indústria têxtil portuguesa aposta em artigos de qualidade, inovadores e especializados para manter a sua competitividade num mercado global, em constante mutação, sujeito a um conjunto de regras destinadas à proteção do meio ambiente. Um dos focos de atuação centra-se na tinturaria têxtil que, para além de ser um dos factores principais no sucesso comercial da indústria, origina grandes quantidades de efluentes contaminados com variados resíduos de produtos químicos utilizados durante o processo. Aliado ao impacto ambiental encontra-se a vertente económica, com elevados custos associados ao consumo de água e, principalmente, ao tratamento dos efluentes.

Face a estas problemáticas têm sido exploradas diversas abordagens tanto na vertente do tratamento dos efluentes como no processo de tingimento em si, numa perspetiva de prevenção de poluição. Um exemplo desta mudança de paradigma é o desenvolvimento da nova gama de corantes reativos Avitera® SE para tingimento de fibras celulósicas. Esta gama de corantes, além de eliminar a emissão de arilaminas (compostos químicos potencialmente cancerígenos), permite uma redução do tempo de processo e da quantidade de água utilizada, com consequente redução da quantidade de efluente gerada.

Este trabalho visou estudar a aplicação industrial da gama de corantes Avitera® SE no tingimento de malhas de algodão, no contexto da TMG - Acabamentos Têxteis S.A.

Numa primeira etapa foi realizada a análise dos corantes à escala laboratorial, tendo sido avaliado o seu comportamento em termos da reprodutibilidade de cores, da robustez dos corantes face à variação de diversos parâmetros do processo e da solidez dos artigos tingidos. Posteriormente realizaram-se ensaios de tingimento à escala industrial, o que permitiu avaliar a reprodutibilidade de resultados obtidos em laboratório e na produção. A partir dos resultados reais do processo foi realizada uma análise económica para comparação com o processo de tingimento atualmente utilizado na empresa.

O estudo permitiu aumentar o conhecimento sobre o desempenho desta nova gama de corantes e, além disso, possibilitou a validação do processo de tingimento realizado à escala industrial. Este processo permite a redução do consumo de água e outras utilidades (cerca de 20% em comparação com a situação atual na empresa), indicando um impacto ambiental positivo. Além disso, estes resultados permitem reduzir o tempo total do processo (em cerca de 15%), permitindo assim um aumento da produtividade da secção de tingimento, o que resulta num impacto económico positivo.



## keywords

Exhaust dyeing, reactive dyes, Avitera SE, sustainability, arylamine free dyeing.

## abstract

The Portuguese textile industry invests in quality, innovation and specialization not only to be competitive on a constantly changing global market but also to comply with strict environmental legislation. Textile dyeing is the area most focused because colour is one of the main factors for commercial success. At the same time, the dyeing process is responsible for the large quantities of fresh-water consumed and for wastewaters contaminated with toxic chemical products. Apart from the environmental concerns, economic issues arise associated with the need for efficient wastewater treatment operations.

Different strategies have been studied in terms of wastewater treatment (end-of-pipe solutions) and concerning the dyeing process itself (cleaner production). An example of this change of paradigm is the development of a new range of reactive dyes - Avitera® SE, for cellulose fibres. Their use allows the reduction of processing time and water consumption with beneficial energy savings and lower amounts of wastewater. Additionally, the emission of potentially carcinogenic arylamines is eliminated.

The main goal of this work was to assess the implementation of Avitera® SE dyes in the exhaust dyeing process of cotton knitwear, in the industrial plant of TMG – Acabamentos Têxteis S.A. In the first part, the new dyes were analysed on a laboratorial scale to optimize the recipes and to evaluate colour reproducibility, robustness as a function of process variables, and colourfastness. In the second part, dyeing tests were carried out at industrial scale to assess the reproducibility between laboratory and production and to obtain real process data (water, energy and chemical products consumed). A preliminary economic analysis of the dyeing process with Avitera® SE dyes was made and compared with the process currently used based on Novacron® dyes.

Overall, this work improved the knowledge about the behaviour of these dyes both at laboratorial and industrial scale. The industrial trials validated the implementation of the new dyeing process with expected promising results, namely water and energy savings (ca. 20%, compared to the current process) indicating a positive environmental impact. In addition, processing time was reduced (around 15%) resulting in higher productivity and thus a positive economic effect.

## Schlagwörter

Ausziehfärbeverfahren,      Reaktivfarbstoffe,      Avitera      SE,  
Nachhaltigkeit, Arylaminfreies Färben

## Abstract

Die portugiesische Textilindustrie setzt auf Qualität, Innovation und Spezialisierung um sich auf einem globalen, sich ständig verändernden Markt zu behaupten. Auch die immer strenger werdenden Richtlinien zum Schutz der Umwelt stellen die Industrie vor erhebliche Herausforderungen.

Ein Schwerpunkt der Textilindustrie ist die Textilfärbung. Eine qualitativ hochwertige Färbung ist wichtig für nachhaltigen kommerziellen Erfolg, wobei aber gleichzeitig große Mengen mit Chemikalien kontaminierten Abwässern anfallen. Hierbei geht es nicht nur um die Auswirkungen auf die Umwelt im Allgemeinen, sondern auch um die erheblichen Kosten für Wasser und dessen aufwendige Wiederaufbereitung.

Hinsichtlich dieser Probleme wurde bereits nach verschiedenen Lösungsmöglichkeiten gesucht, um sowohl im Bereich der Abwasserreinigung als auch im Färbeprozess an sich die Umweltbelastung und damit die Kosten zu reduzieren. Ein Beispiel dieses Paradigmenwechsels ist die Entwicklung der Reaktivfarbstoffpalette Avitera® SE zum Färben von Zellulosefasern. Diese Farbstoffe ermöglichen zum einen die Prozessdauer und den Wasserverbrauch zu reduzieren und zum anderen die Bildung krebserregender Arylamine auszuschließen. Das Ziel dieser Arbeit war die industrielle Nutzung der Avitera®-Farbstoffe zum Färben von Baumwollmaschenware im betrieblichen Kontext der Textilveredelungsanlage TMG - Acabamentos Têxteis S.A zu erforschen.

In einer ersten Phase wurden die Farbstoffe auf Laborebene analysiert, bewertet wurden Farbwiedergabe, Wiederholbarkeit, Robustheit bei Veränderung einiger Prozessvariablen (Salzmenge, Stoff-Wasser-Verhältnis, Alkalimenge) und Farbechtheit der gefärbten Stoffe. Im weiteren Verlauf wurden Versuche auf Produktionsebene durchgeführt. Diese ermöglichten die Umsetzbarkeit vom Labor zur Produktion zu analysieren und reelle Verbrauchsdaten zu erfassen. Anhand dieser Daten wurde in einer wirtschaftlichen Analyse der Avitera®-Prozess mit dem aktuell in der Fabrik genutzten Verfahren verglichen.

Diese Arbeit ermöglichte detaillierteres Wissen über das Verhalten dieser Farbstoffe und die Bewertung des getesteten Verfahrens zu erlangen. Es konnte beim Einsatz der neuen Farbstoffe und dem daraus resultierenden Prozessverfahren ein geringerer Wasser- und Energieverbrauch von ca. 20% in beiden Bereichen festgestellt werden. Das lässt auf eine positive Umweltauswirkung schließen. Darüber hinaus wurde die Prozessdauer um ca. 15% reduziert, was eine Erhöhung der Produktivität zur Folge hat und damit die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ebenfalls steigert.

## Índice geral

<b>1. Enquadramento e estrutura da tese .....</b>	<b>1</b>
<b>2. A indústria têxtil .....</b>	<b>2</b>
2.1. A indústria têxtil em Portugal.....	2
2.2. Fibras têxteis .....	3
2.3. Produção de têxteis.....	5
2.3.1. Fiação.....	5
2.3.2. Tecelagem/Tricotagem.....	5
2.3.3. Acabamento têxtil .....	7
<b>3. Corantes para a indústria têxtil.....</b>	<b>11</b>
3.1. Corantes .....	11
3.1.1. Classificação por estrutura química .....	12
3.1.2. Classificação pelo método de ligação à fibra .....	13
3.2. Corantes reativos .....	16
3.3. Colorimetria .....	19
<b>4. Material e métodos .....</b>	<b>21</b>
4.1. Substrato e produtos utilizados .....	21
4.2. Procedimentos de tingimento à escala laboratorial .....	22
4.3. Procedimentos de tingimento à escala industrial.....	26
4.4. Avaliação da qualidade de tingimento .....	29
4.4.1. Solidez à lavagem .....	30
4.4.2. Solidez à água e ao suor.....	30
4.4.3. Solidez à exposição à luz.....	31
4.5. Colorimetria .....	32
<b>5. Tingimento com corantes Avitera SE à escala laboratorial.....</b>	<b>33</b>
5.1. Afinação de receitas de tingimento .....	33

5.2.	Eliminação de manchamento das amostras .....	35
5.3.	Análise da reprodutibilidade da cor .....	37
5.4.	Análise da robustez dos corantes .....	39
5.5.	Avaliação da qualidade de tingimento .....	43
<b>6.</b>	<b>Tingimento com corantes Avitera SE à escala industrial .....</b>	<b>46</b>
6.1.	Análise de tempo de processo e consumo de utilidades .....	46
6.2.	Avaliação da qualidade de tingimento .....	48
6.3.	Breve análise económica .....	49
<b>7.</b>	<b>Conclusões e sugestões de trabalho futuro .....</b>	<b>52</b>
	<b>Bibliografia .....</b>	<b>54</b>
	<b>Apêndices .....</b>	<b>59</b>
<b>A.</b>	<b>Metodologias e exemplos de cálculo .....</b>	<b>59</b>
A.1.	Método CMC para cálculo de diferenças de cor .....	59
A.2.	Cálculo do consumo de vapor .....	60
A.3.	Cálculo dos custos de processo .....	61
A.4.	Cálculo da análise de produtividade .....	63
<b>B.</b>	<b>Dados e diagramas dos processos .....</b>	<b>65</b>
B.1.	Aditivos e auxiliares do processo .....	65
B.2.	Dados do processo Novacron .....	66
<b>C.</b>	<b>Tabelas de resultados dos testes de laboratório e produção .....</b>	<b>69</b>
C.1.	Análise de reprodutibilidade .....	69
C.2.	Análises de robustez .....	70
C.3.	Avaliação da qualidade de tingimento .....	75
C.4.	Dados de consumo dos processos .....	77
<b>D.</b>	<b>Figuras auxiliares .....</b>	<b>78</b>

## Índice de figuras

Figura 1 - Estrutura celular do algodão (adaptado de [12]) .....	4
Figura 2 - Estrutura simplificada do polímero celulose [13] .....	4
Figura 3 - Esquematização do processo de produção têxtil .....	5
Figura 4 - Representação esquemática de vários tipos de têxteis: (a) tecido (b) malha de teia (c) malha de trama (d) não tecido (e) entrançado (f) tufado [7].....	6
Figura 5 - Representação simplificada de uma máquina de tingimento por jato (jet) (adaptado de [21]) .....	9
Figura 6 - Exemplo de um corante reativo: Reactive Black 5 .....	16
Figura 7 – Perfil de temperatura do tingimento reativo com corantes Novacron. Este é, atualmente, o processo mais utilizado na TMG-AT para tingimento de malhas de algodão .....	17
Figura 8 – Representação do plano $c^*h^\circ$ do sistema de cores CIEL $^*c^*h^\circ$ [42] .....	20
Figura 9 - Sequência dos procedimentos realizados.....	22
Figura 10 - Máquina de pipetagem automática Dosorama WS216 .....	23
Figura 11 - Amostra enrolada e marcada, com tubo de máquina de tingimento Mathis Labomat.....	24
Figura 12 - Máquina de tingimento laboratorial Mathis Labomat .....	24
Figura 13 - Perfil de temperatura e doseamentos intercalares do programa de tingimento com corantes Avitera em laboratório.....	25
Figura 14 - Máquina de lavagem Atlas Linitest Plus.....	26
Figura 15 - Perfil de temperatura do programa de lavagem realizado em laboratório .....	26
Figura 16 - Máquina de tingimento Thies mini-soft E [46] .....	27

Figura 17 - Perfil de temperatura e doseamentos do programa de tratamento anti-óleo..	27
Figura 18 - Perfil de temperatura e doseamentos do programa de branqueamento GPB	28
Figura 19 - Perfil de temperatura do processo de tingimento com corantes Avitera utilizado à escala industrial.....	28
Figura 20 - Perfil de temperatura do programa de lavagem Avitera de cores escuras à escala industrial. No caso de cores claras a quarta etapa de lavagem não foi realizada .	29
Figura 21 - Provete constituído por amostra e testemunho multifibras .....	29
Figura 22 - Escala de cinzentos .....	30
Figura 23 - Perspirómetro com provetes entre placas de resina acrílica.....	31
Figura 24 - Gama reproduzível com corantes Avitera e localização das cores da Tabela 7 no plano $a^*b^*$ . (adaptado de [47]) .....	34
Figura 25 - Testes de hidrofiliidade realizados na malha DF263 (à esquerda) e SB038 (à direita) .....	37
Figura 26 – Variação da diferença total de cor amostra-padrão .....	38
Figura 27 – Variação das diferenças em cada coordenada de cor .....	38
Figura 28 – Variação da diferença de cor amostra-padrão para tingimento sem auxiliares .....	39
Figura 29 – Efeito da variação da concentração de sal na diferença de cor relativa ao padrão.....	40
Figura 30 - Variação das coordenadas $L^*$ (em cima) e $c^*$ (em baixo) com a concentração de sal nas cores 1110 (à esquerda) e 5984 (à direita).....	41
Figura 31 - Efeito da variação da concentração de álcali na diferença de cor relativa ao padrão.....	42

Figura 32 – Efeito da variação da relação de banho na diferença de cor relativa ao padrão .....	42
Figura 33 - Comparação dos consumos de vapor (a), energia elétrica (b) e água (c) e dos tempos de processo (d) dos programas Novacron e Avitera .....	47
Figura 34 - Peso relativo do custo dos produtos e utilidades no custo total do processo .	50
Figura B.35 - Perfil de temperatura do programa de tingimento Novacron.....	66
Figura B.36 - Programa de ensaboamento Novacron para cores escuras. No ensaboamento de cores claras são apenas realizados os estágios 2 e 6 deste programa. ....	66
Figura D:37 - Curvas de calibração do corante Amarelo Brilhante SE .....	78
Figura D.38 - Distribuição das diferenças em cada coordenada na cor 5984 para tingimento sem auxiliares.....	78
Figura D.39 - Distribuição das diferenças em cada coordenada na cor 3597 para tingimento sem auxiliares.....	79
Figura D.40 - Distribuição das diferenças em cada coordenada na cor 1110 para tingimento sem auxiliares.....	79
Figura D.41 – Coordenadas de cor absolutas em tingimento com e sem auxiliares (cor 5984) .....	79
Figura D.42 - Coordenadas de cor absolutas em tingimento com e sem auxiliares (cor 1110) .....	79
Figura D.43 - Coordenadas de cor absolutas em tingimento com e sem auxiliares (cor 3597) .....	79

## Índice de tabelas

Tabela 1 - Tipos de classificações de corantes .....	11
Tabela 2 - Principais classes de corantes por estrutura química [26], [27].....	12
Tabela 3 - Principais grupos de corantes por método de ligação à fibra.....	14
Tabela 4 - Concentrações das soluções de corantes testados neste trabalho.....	21
Tabela 5 - Exemplo de uma receita de tingimento calculada para $RB=8\text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ e $m_m=10\text{ g}$ .....	23
Tabela 6 – Concentrações mássicas ( $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) nas soluções de teste de solidez ao suor .	31
Tabela 7 – Coordenadas CIEL*c*h° e códigos dos padrões das cores tingidas .....	33
Tabela 8 - Diferenças de cor estimadas para receitas geradas com o programa DCImatch .....	33
Tabela 9 - Diferenças de cor das primeiras receitas e receitas finais para o padrão .....	34
Tabela 10 – Receitas finais das cores 1110, 3597 e 5984.....	35
Tabela 11 - Ensaios realizados no teste ao manchamento. A variável alterada em cada ensaio encontra-se a negrito. ....	36
Tabela 12 – Grau de solidez de cada corante no testemunho de algodão segundo informações do fornecedor [47] .....	43
Tabela 13 - Solidez de cada cor no testemunho branco de algodão e valores de comparação. Am – grau medido nas amostras, Ind – grau indicado pelo fornecedor .....	44
Tabela 14 – Graus de solidez da cor 3597 no testemunho branco de algodão para vários processos de lavagem, ensaboamento e tingimento .....	44
Tabela 15 - Coordenadas de cor e diferenças de cor amostra-padrão dos ensaios-piloto .....	46



Tabela 16 - Solidez no testemunho branco de algodão de amostras equivalentes do laboratório e da produção .....	48
Tabela 17 - pH da malha no fim do processo.....	49
Tabela 18 - Solidez à luz (grau 4) de amostras de laboratório e da produção.....	49
Tabela 19 - Custos por quilograma de malha tingida e tempos de operação dos processos Novacron e Avitera .....	49
Tabela 20 - Variação de custos e tempo de operação entre os processos Novacron e Avitera .....	50
Tabela 21 - Aumento da produtividade substituindo o processo actual de tingimento de malhas 100% algodão pelo processo Avitera .....	51
Tabela A.22 - Preços das utilidades.....	61
Tabela A.23 - Produção na secção de tingimento de malhas da TMG-AT no ano 2016...	63
Tabela B.24 – Concentrações dos componentes utilizados em cada etapa do processo Avitera. ....	65
Tabela B.25 - Tabela de sal e álcali para $RB \geq 8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .....	65
Tabela B.26 – Dados dos processos Novacron recolhidos do OrgaTEX.....	67
Tabela B.27 - Concentrações de aditivos dos processos Novacron.....	67
Tabela B.28 – Percentagens de corantes dos processos de tingimento Novacron .....	68
Tabela B.29 - Preços dos componentes utilizados.....	68
Tabela C.30 - Leituras de cor da análise de reprodutibilidade da cor 5984 .....	69
Tabela C.31 - Leituras de cor da análise de reprodutibilidade da cor 1110 .....	69
Tabela C.32 - Leituras de cor da análise de reprodutibilidade da cor 3597 .....	70
Tabela C.33 - Leituras de cor de ensaios da cor 5984 sem auxiliares de tingimento .....	70

Tabela C.34 - Leituras de cor de ensaios da cor 1110 sem auxiliares de tingimento.....	70
Tabela C.35 - Leituras de cor de ensaios da cor 1110 sem auxiliares de tingimento.....	71
Tabela C.36 – Leituras de cor do teste de robustez à variação da concentração de sal..	72
Tabela C.37 - Leituras de cor do teste de robustez à variação da relação de banho .....	73
Tabela C.38 - Leituras de cor do teste de robustez à variação da concentração de álcali	74
Tabela C.39 - Solidez ao suor, à água e à lavagem de ensaios em laboratório da cor 1110 em testemunhos multifibras.....	75
Tabela C.40 - Solidez ao suor, à água e à lavagem de ensaios em laboratório da cor 5984 em testemunhos multifibras.....	75
Tabela C.41 - Solidez ao suor, à água e à lavagem de ensaios em laboratório da cor 3597 em testemunhos multifibras.....	76
Tabela C.42 - Solidez ao suor, à água e à lavagem de ensaios em produção em testemunhos multifibras.....	77
Tabela C.43 - Dados de consumo dos processos Avitera e Novacron para cada.....	77

## Nomenclatura

$c^*$	Cromismo	
$c_{sol}$	Concentração da solução	$g \cdot dm^{-3}$
$C_{ee}$	Custo associado ao consumo de energia eléctrica	$€ \cdot kg^{-1}$
$C_p$	Capacidade calorífica	$kJ \cdot kg^{-1} \cdot ^\circ C^{-1}$
$C_{pq}$	Custo associado ao consumo de produtos químicos	$€ \cdot kg^{-1}$
$C_t$	Custo total do processo por unidade de massa de malha	$€ \cdot kg^{-1}$
$C_{vap}$	Custo associado ao consumo de vapor	$€ \cdot kg^{-1}$
$C_W$	Custo associado ao consumo de água	$€ \cdot kg^{-1}$
$dC$	Diferença de cromismo corrigida	
$dE$	Diferença global de cor	
$dH$	Diferença de tonalidade corrigida	$^\circ$
$dL$	Diferença de luminosidade corrigida	
$h^\circ$	Tonalidade	$^\circ$
$L^*$	Luminosidade	
$m_{cor}$	Massa de corante	$g$
$m_m$	Massa de malha	$g$
$m_{pq}$	Massa de produto químico	$g$
$P_{100\%CO}$	Aumento de produtividade no tingimento de malhas 100% algodão	$\%(m/m)$
$P_{ee}$	Preço da energia eléctrica	$€ \cdot kWh^{-1}$

$P_m$	Aumento de produtividade	$kg \cdot ano^{-1}$
$P_{vap}$	Preço da energia por vapor	$€ \cdot kWh^{-1}$
$P_w$	Preço da água	$€ \cdot m^{-3}$
$P_{total}$	Aumento de produtividade no tingimento total de malhas	$\%(m/m)$
$Q_{ee}$	Energia eléctrica	$kWh$
$Q_{ee/kg}$	Energia eléctrica gasta por unidade de massa de malha	$kWh \cdot kg^{-1}$
$Q_{vap}$	Energia transferida por vapor	$kWh$
$Q_{vap/kg}$	Energia transferida por vapor por unidade de massa de malha	$kWh \cdot kg^{-1}$
$RB$	Relação de banho	$cm_{banho}^3 \cdot g_{malha}^{-1}$
$S_i$	Função de correcção da coordenada $i$	
$t$	Tempo de processo	$hr$
$V_b$	Volume de banho	$cm^3$
$V_w$	Volume de água	$cm^3$
$V_{w/kg}$	Volume de água gasto por unidade de massa de malha	$m^3 \cdot kg^{-1}$
$\Delta C$	Diferença de cromismo	
$\Delta H$	Diferença de tonalidade	$^{\circ}$
$\Delta L$	Diferença de luminosidade	
$\Delta T$	Diferença de temperatura	$^{\circ}C$
$\rho$	Densidade	$kg \cdot dm^{-3}$

## Abreviaturas e fórmulas químicas

$A - CD$	Albafluid CD
$A - DS$	Albatex DS
$A - JET$	Albaflow JET
$AB - SE$	Amarelo Brilhante Avitera SE
$Am$	Amostra
$C - 3R$	Laranja Novacron C-3R
$C - 3X$	Clarite 3X
$CH_3COOH$	Ácido acético
$CIE$	Comissão Internacional de Iluminação
$CMC$	Método de cálculo de diferença de cor, proposto pela Comissão de Medição de Cor da SDC
$CYMK$	Sistema de cor Cyan-Yellow-Magenta-Black
$DS - SE$	Deep Sea Avitera SE
$FN - 2R$	Amarelo Novacron FN-2R
$GPB$	Branqueamento Gentle Power Bleach
$G - SE$	Gold Avitera SE
$H - 4GN$	Amarelo Brilhante Novacron H-4GN
$I - CAT$	Invazyme CAT
$I - CS$	Invatex CS
$I - DA$	Invadine DA

<i>I – LTA</i>	Invatex LTA
<i>I – LTE</i>	Invazyme LTE
<i>Ind</i>	Indicação do fornecedor
<i>ITV</i>	Indústria têxtil e de vestuário
<i>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i>	Peróxido de hidrogénio
<i>NaCl</i>	Cloreto de sódio
<i>NaClO</i>	Hipoclorito de sódio
<i>NaClO<sub>2</sub></i>	Clorito de sódio
<i>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></i>	Carbonato de sódio
<i>NaOH</i>	Hidróxido de sódio
<i>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	Sulfato de sódio
<i>–NH<sub>2</sub></i>	Grupo amino
<i>–OH</i>	Grupo hidroxilo
<i>P – SE</i>	Preto Avitera SE
<i>RGB</i>	Sistema de cor Red-Green-Blue
<i>S – 3B</i>	Rubi Novacron S-3B
<i>SDC</i>	Society of Dyers and Colourists
<i>S – G</i>	Preto Novacron Super G
<i>SG</i>	Azul Marinho Novacron SG
<i>S – GL</i>	Azul Escuro Novacron S-GL

$-SO_3H$	Grupo sulfónico
$S - R$	Preto Novacron Super R
$S - SE$	Sky Avitera SE
$TMG$	Têxtil Manuel Gonçalves
$TMG - AT$	TMG – Acabamentos Têxteis, S.A.
$T - CA$	Toxal CA-ECO
$U - PRE$	Ultravon PRE
$V - SE$	Vermelho Avitera SE





## 1. Enquadramento e estrutura da tese

As preocupações com o impacto ambiental e a sustentabilidade de processos industriais são de extrema importância, em especial na indústria têxtil, devido aos consumos elevados de energia e água e, conseqüentemente, à necessidade de tratamento de efluentes aquosos. Além disso, no sector da tinturaria utilizam-se compostos químicos (corantes, sais, compostos alcalinos, produtos auxiliares de preparação, branqueamento e tingimento) potencialmente tóxicos para a saúde pública e o ambiente, pelo que as suas concentrações no efluente final estão fortemente regulamentadas. Este trabalho pretende responder a algumas destas preocupações inserindo-se numa estratégia de mudança de paradigma da indústria têxtil.

A TMG – Acabamentos Têxteis S.A. (TMG-AT) é uma empresa de acabamento de artigos têxteis que realiza tratamentos físicos e químicos de tecidos e malhas de composição variada, tais como branqueamento e tingimento. É no contexto do tingimento que este trabalho se enquadra, tendo como objectivo o estudo da viabilidade de uma nova gama de corantes para coloração de malhas de algodão em processo descontínuo (denominado esgotamento), visando a redução dos consumos de água e energia, a diminuição do tempo de processamento e a minimização da formação de compostos potencialmente cancerígenos ou tóxicos para o ambiente.

Esta tese tem a seguinte estrutura: após um breve enquadramento descreve-se a indústria têxtil em Portugal, seguindo-se uma introdução à tecnologia da cor com foco em corantes reativos. Apresentam-se os materiais e métodos utilizados, os resultados dos estudos laboratoriais e dos testes à escala industrial realizados, e por fim as conclusões obtidas e sugestões para trabalho futuro.

## **2. A indústria têxtil**

Esta secção está dividida em vários tópicos, incluindo uma introdução à indústria têxtil em Portugal, uma apresentação da TMG-AT, uma breve noção das fibras têxteis com foco nas fibras celulósicas (dado ser este o substrato usado neste projeto) e uma descrição dos vários processos na indústria têxtil, desde a fiação até ao acabamento.

### **2.1. A indústria têxtil em Portugal**

A indústria têxtil e de vestuário (ITV) reúne toda a atividade industrial associada à produção de artigos têxteis desde a produção de fibras até ao produto final, englobando os segmentos de fiação, tecelagem/tricotagem, acabamento e confeção. As fibras podem ser fornecidas pelo sector primário, no caso de fibras naturais como o algodão e a lã, ou pelo sector secundário, no caso de fibras sintéticas, podendo estas ter variadas matérias-primas como base. Apesar do principal destino dos têxteis ser para o comércio de vestuário e têxtil-lar, existem inúmeras aplicações na indústria automóvel e noutros nichos de mercado, por exemplo, no sector dos têxteis técnicos e funcionais (saúde, desporto, vestuário de proteção) com maior valor acrescentado [1]–[3].

O mercado têxtil é um dos principais mercados em Portugal, englobando 7000 Empresas e representando 8% do volume de negócios do país [3]. Os têxteis produzidos são maioritariamente exportados (cerca de 70%), correspondendo a 10% do total das exportações portuguesas. A maior parte das exportações (60%) correspondem a artigos de vestuário, dos quais dois terços são artigos de malha [1] [3]. O sector dos têxteis técnicos (incluindo a aplicação no ramo automóvel) é atualmente o sector têxtil em crescimento mais acentuado, representando cerca de 10% do volume de negócios da ITV portuguesa com previsão de crescimento para 25% [4].

A Têxtil Manuel Gonçalves (TMG) foi fundada em 1937 em São Cosme do Vale, Famalicão com o nome Fiação Tecidos do Vale de Manuel Gonçalves. Em 1965 foi transformada em sociedade anónima com o nome Grupo TMG, e a sua atividade foi expandida para outros segmentos, tais como a produção vinícola e o sector energético. No entanto, o foco central da empresa continua a ser o sector têxtil compreendendo várias unidades fabris dedicadas a subsectores desta indústria. Destacam-se a TMG Tecidos dedicada à produção de tecidos para vestuário e decoração, a TMG Automotive que produz revestimentos para a indústria automóvel, e a TMG - Acabamentos Têxteis [5].

A TMG - Acabamentos Têxteis, S.A. (TMG-AT) está localizada na margem direita do Rio Ave em Ronfe, Guimarães, e tem cerca de 200 trabalhadores. Esta empresa dedica-se ao acabamento de artigos têxteis, estando dividida em duas secções: acabamento de tecidos e acabamento de malhas. Esta divisão deve-se, principalmente, ao tipo de tingimento realizado nas duas secções, sendo que o tingimento de tecidos é realizado em contínuo, enquanto o tingimento de malhas é realizado em descontínuo.

## 2.2. Fibras têxteis

O tipo de fio utilizado influencia fortemente as propriedades e finalidades do artigo têxtil. Tipicamente, o fio é composto por fibras entrelaçadas, podendo ser fiado a partir de fibras sintéticas (por exemplo poliéster ou poliamida) ou naturais. Dentro das fibras naturais distinguem-se as fibras proteicas, como lã e seda, e as fibras celulósicas, como algodão e linho [6], [7].

O algodão é a fibra natural mais utilizada para produção de artigos têxteis, sendo obtido a partir dos pelos envoltórios das sementes de plantas do género *Gossypium* [8]. Das quarenta e nove espécies conhecidas, apenas quatro são domesticadas e utilizadas para a produção de algodão. O algodão apresenta um toque à pele muito suave e tem potencial alergénico reduzido, o que faz com que seja ideal para a produção de vestuário usado em contacto direto com a pele [8].

O algodão é uma fibra bastante versátil utilizada na produção de todo o tipo de têxteis, incluindo malhas, tecidos e não tecidos. A sua versatilidade decorre da resistência a condições alcalinas, a solventes orgânicos, ao branqueamento e ao calor [9]. Além disso, pode ser misturado com outros tipos de fibras e tingido com vários tipos de corantes. No entanto, é inflamável, apresenta pouca elasticidade e resiliência, é pouco resistente a ácidos e, por ser uma fibra natural, pode ser afectado por parasitas e doenças como o míldio [9]. Algumas destas desvantagens podem ser atenuadas por tratamento químico do algodão [9], [10].

O algodão é maioritariamente composto por celulose (>90%), sendo os restantes constituintes proteínas, pectinas, cinzas, ceras e ácidos orgânicos [7]. A fibra de algodão (Figura 1) apresenta estrutura tubular com um centro oco, denominado lúmen, envolvido pela parede secundária, constituída praticamente só por celulose, e pela parede primária

(camada exterior) que consiste numa rede à base de fibras de celulose, pectinas e ceras [10], [11].

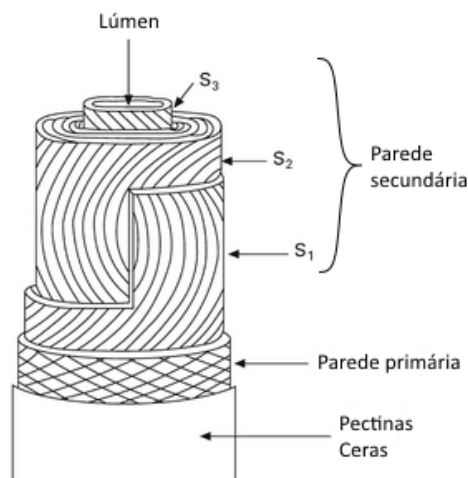


Figura 1 - Estrutura celular do algodão (adaptado de [12])

A celulose, o principal constituinte do algodão, é um polímero formado pela sucessão de anéis de glicose (Figura 2) e apresenta algumas características notáveis, nomeadamente: é flexível por rotação dos oxigénios que estabelecem as ligações  $\beta$ -1,4-glicosídicas entre anéis de glicose, tem uma concentração elevada de grupos hidroxilo que interagem com moléculas adjacentes formando pontes de hidrogénio. Estas características promovem a estabilização da estrutura e contribuem para o agrupamento das moléculas em microfibrilas [10].

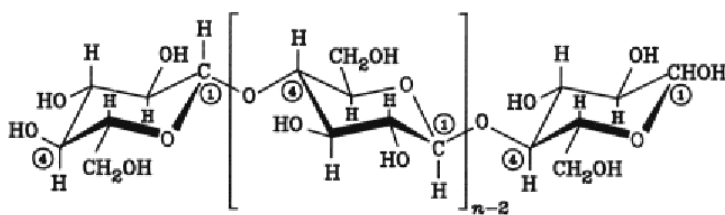


Figura 2 - Estrutura simplificada do polímero celulose [13]

## 2.3. Produção de têxteis

O processo têxtil, esquematizado na Figura 3, inicia-se com a seleção da fibra, a sua transformação em fio (fiação) e, posteriormente, a produção de tecidos (tecelagem) e malhas (tricotagem). O acabamento destes artigos têxteis confere-lhes características visuais, físicas e químicas adicionais. O tingimento pode ser realizado antes da tecelagem ou tricotagem, sendo neste caso denominado tingimento em fio, ou pode integrar o acabamento, sendo denominado tingimento em peça. A etapa final consiste na transformação do artigo têxtil (confeção) nos produtos finais.

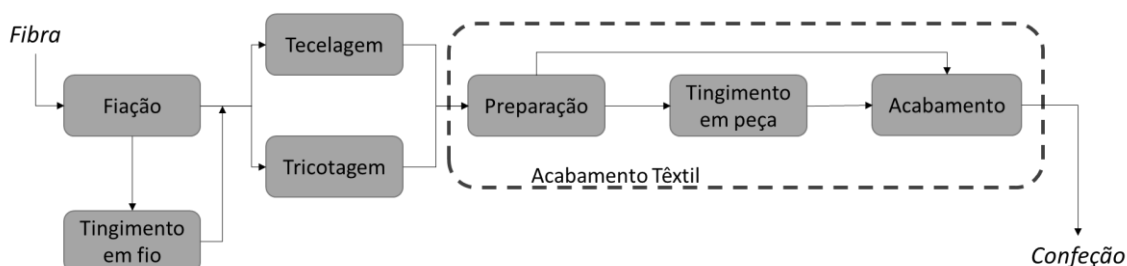


Figura 3 - Esquematização do processo de produção têxtil

### 2.3.1. Fiação

Fibras naturais, como o algodão, são fornecidas em fardos. Após um estágio de limpeza para remoção de impurezas (geralmente via centrifugação), as fibras são paralelizadas, reguladas e afinadas antes de serem torcidas em fio. Estes processos têm como finalidade obter um conjunto de fibras com orientação e comprimento uniformes. A torção das extremidades do fio leva a uma disposição espiral ou helicoidal das fibras, que permite aumentar a resistência e coesão estrutural do fio [14].

### 2.3.2. Tecelagem/Tricotagem

Existem vários tipos de têxteis a nível de técnica de produção a partir de fio, dos quais os principais são os tecidos e as malhas.

Os tecidos convencionais (*woven* em inglês) têm uma estrutura bidimensional e são produzidos por entrelaçamento de dois fios em ângulo reto (Figura 4(a)); o fio que corre paralelo ao comprimento do tecido é chamado teia (inglês *warp*) e o fio perpendicular chama-se trama (inglês *weft*). Os fios utilizados para teia apresentam usualmente maior número de torções, dado serem sujeitos a forças maiores e consequentemente

necessitarem de maior resistência. Os diferentes modos de entrelaçamento dos fios (formação da trama) conduzem à produção de diferentes tipos de tecido, por exemplo: tafetá, sarja e cetim [2], [6], [15].

As malhas (inglês *knit*) são produzidas por tricotagem, ou seja, por entrelaçamento de um conjunto de fios paralelos. Para tal, cada fio passa numa agulha que o entrelaça com os fios adjacentes. Geralmente, o fio para tricotagem apresenta menor número de torções do que o fio utilizado na tecelagem, dado que a malha requer maior flexibilidade. A malha pode ser tricotada entrelaçando fios de teia (malha de teia, Figura 4(b)) ou fios de trama (malha de trama, Figura 4(c)), sendo esta a mais produzida. Devido às suas características de flexibilidade, elasticidade e estrutura menos compacta, as malhas apresentam mais espaçamento livre entre os fios e consequentemente melhor permeabilidade ao ar [2], [6].

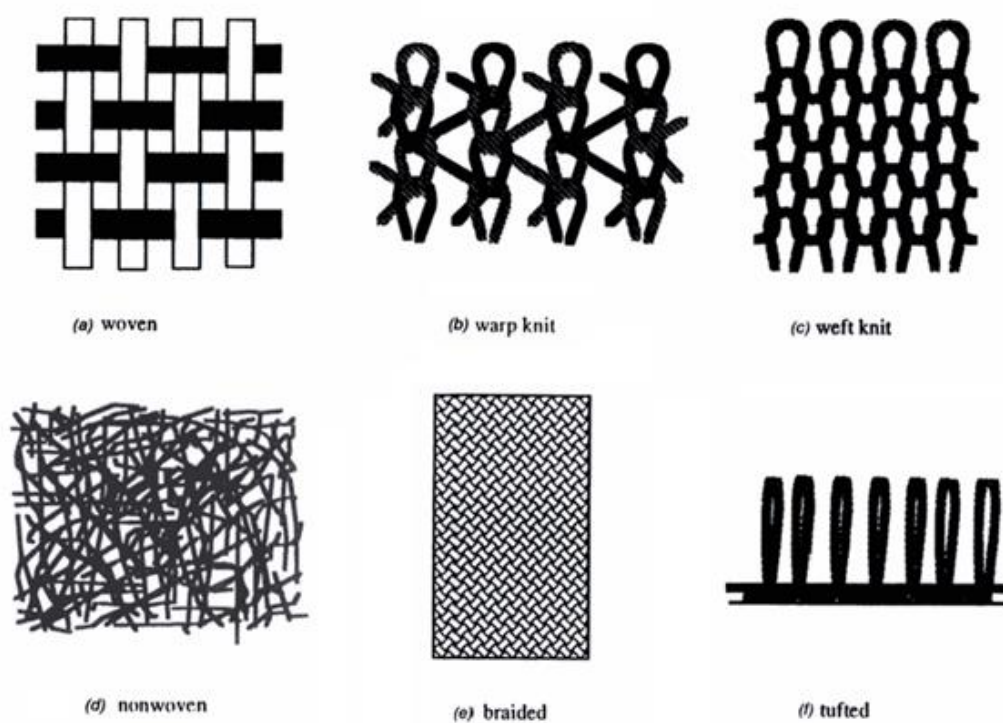


Figura 4 - Representação esquemática de vários tipos de têxteis: (a) tecido (b) malha de teia (c) malha de trama (d) não-tecido (e) entrançado (f) tufado [7]

Podem referir-se outros tipos de têxteis como os não tecidos (inglês *nonwoven*) que são estruturas compostas por fibras dispostas aleatoriamente, ou seja, sem orientação, interligadas por ação mecânica, química ou térmica (Figura 4(d)) [16]; entrançados (inglês *braided*) são produzidos por entrelaçamento de três ou mais fios de modo a se cruzarem em formação diagonal, formando uma faixa plana ou tubular (Figura 4(e)); e tufados (inglês *tuft*), predominantemente utilizados em tapetes, consistindo em laçadas de um fio num têxtil de suporte (Figura 4(f)) [17].

### 2.3.3. Acabamento têxtil

O conjunto de operações realizadas para conferir propriedades adicionais ao têxtil é denominado acabamento têxtil, e pode ser dividido em três fases, nomeadamente: (i) a preparação, que serve para assegurar que o tingimento não é comprometido por impurezas contidas no têxtil cru (por exemplo, impurezas coradas ou óleos que podem comprometer a cor final do produto) e/ou para conferir certas propriedades à malha, como se descreve mais adiante; (ii) o tingimento, que é a fase que confere a cor desejada ao produto; (iii) e o acabamento propriamente dito, que confere propriedades finais ao têxtil, tais como a estabilização dimensional ou a aplicação de revestimentos, antes da sua expedição para a confeção. Esta secção foca especificamente o acabamento de malhas de algodão, dado ser neste tipo de substrato que o trabalho incidiu.

A maioria dos têxteis requer tratamentos de preparação antes do tingimento, tais como mercerização, tratamento anti-óleo e branqueamento [7]. Para artigos total ou parcialmente constituídos por algodão, pode realizar-se uma operação de mercerização, que consiste em passar a malha num conjunto de rolos submersos num banho de soda cáustica concentrada a temperatura ambiente. Este tratamento provoca um alinhamento e dilatação das fibras de celulose, conferindo maior estabilidade dimensional à malha e aumentando a reflexão da luz, induzindo uma sensação visual de maior brilho. A mercerização melhora também a capacidade de adsorção de corante, aumentando a eficiência do tingimento [7], [11]. O tratamento anti-óleo consiste na remoção de impurezas e/ou substâncias oleosas adicionadas em etapas anteriores (por exemplo, na fiação ou na tricotagem). O branqueamento destina-se à remoção de impurezas de tons acinzentados ou amarelados que conferem um aspeto “sujo” às fibras brancas da celulose. Esta etapa é usualmente realizada com agentes oxidantes como o peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ), hipoclorito de sódio ( $NaClO$ ) ou clorito de sódio ( $NaClO_2$ ) [7]. O peróxido de hidrogénio é o agente de branqueamento mais utilizado atualmente devido ao seu custo reduzido e ao facto da sua

atividade ser regulável por controlo de pH, e ainda porque a sua redução origina apenas água e oxigénio molecular [7], [10], [11]. Agentes oxidantes como  $\text{NaClO}$  e  $\text{NaClO}_2$  originam efluentes clorados nocivos para o ambiente [18].

O tingimento consiste na transferência de corante do banho de tingimento para o têxtil e na posterior fixação do corante na fibra. Os materiais têxteis podem ser tingidos em descontínuo, contínuo ou semi-contínuo, dependendo do tipo de material, tamanho do lote e requisitos de qualidade. O tingimento de malhas é usualmente realizado em descontínuo, sendo denominado tingimento por esgotamento, dado que o corante é transferido de um banho de grande volume para a fibra por imersão desta durante um longo período de tempo. O esgotamento representa o grau de transferência do corante para a fibra, sendo expresso em função da quantidade inicial de corante no banho. Este tipo de processo exerce menor tensão sobre o têxtil, sendo por isso mais apropriado para malhas. Tecidos, que pela sua estrutura apresentam maior resistência mecânica, são principalmente tingidos em contínuo e semi-contínuo devido à maior produtividade (quantidade produzida por unidade de tempo) destes tipos de processo [7].

O tingimento é geralmente realizado em meio aquoso, encontrando-se novas tecnologias em estudo, como o tingimento em dióxido de carbono supercrítico [19] ou solventes orgânicos [20]. Alguns corantes, como por exemplo os corantes reativos, são solúveis em água, outros, como os corantes dispersos, apresentam pouca solubilidade e são aplicados por meio de dispersões aquosas. A água, para além de atuar como solvente/dispersante, tem também um efeito positivo sobre o tingimento de fibras celulósicas. De facto, como a celulose é hidrofílica, moléculas de água difundem nas regiões amorfas da fibra e quebram algumas das suas pontes de hidrogénio internas. Isto faz com que a fibra dilate, podendo o seu diâmetro aumentar até 20%, o que favorece a difusão e mobilidade das moléculas de corante no seu interior. A temperatura tem um efeito positivo sobre a dilatação das fibras, pelo que temperaturas elevadas podem aumentar o rendimento do tingimento [7], [11].

Após o tingimento o artigo sofre várias etapas de lavagem, para remoção de corante não fixado. Estágios de lavagem com adição de produtos químicos são denominados ensaboamentos [7], [11].



Na TMG-AT, os processos de anti-óleo, branqueamento, tingimento, ensaboamento e lavagem são realizados em máquinas de tingimento por jato (inglês *jet dyeing machines*, adiante designadas por *jet*). Este é o equipamento central do acabamento têxtil por esgotamento, sendo ilustrado simplificado na Figura 5.

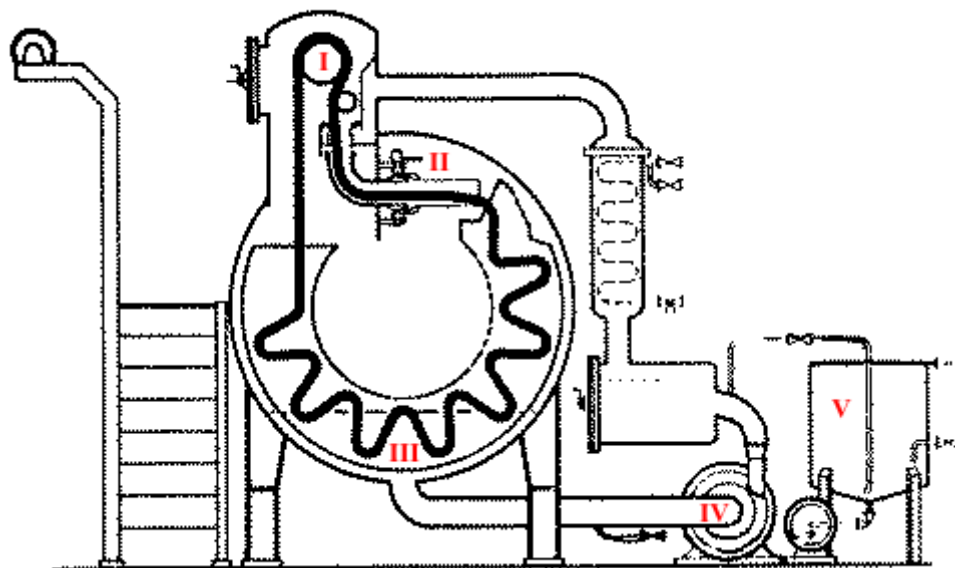


Figura 5 - Representação simplificada de uma máquina de tingimento por jato (*jet*) (adaptado de [21])

O *jet* consiste num equipamento operado em descontínuo, no qual a malha circula sob a forma de corda. No interior do *jet* a corda segue um circuito fechado, passando num “sarilho” no topo do equipamento (I, Figura 5). Através de um injetor (II) são introduzidas as soluções previamente preparadas em balseiros externos (V). Na zona inferior do *jet* a malha é mergulhada e acumulada no banho (III) até subir novamente para o sarilho. A solução do banho também se encontra em circulação, sendo bombeado para o injetor através de uma bomba (IV).

Para além da escolha das soluções a dosear e da seleção do programa de temperatura apropriado ao tipo de malha e corante utilizados, existem outros factores a ter em conta. A relação de banho ( $RB$ , razão entre o volume de líquido  $V_b$  e a massa de malha  $m_m$ , ver Equação 1) tem de garantir o nível mínimo de líquido para evitar que a bomba entre em cavitação. A velocidade de circulação da corda deve garantir que esta é movida maioritariamente pelo injetor, ou seja, pelo impulso que o jato de solução proporciona à corda, e não pela força exercida pelo sarilho. Deste modo a fricção entre sarilho e malha é minimizada.

$$RB = \frac{V_b}{m_m} \quad (1)$$

As operações de acabamento após tingimento têm a função de fornecer características adicionais ao têxtil, por exemplo proporcionar resistência à chama, acentuar ou inibir certas características da fibra (tais como a maciez, o brilho, o tempo de vida, a fixação dos corantes) ou aumentar a capacidade de o tecido manter a sua forma e estrutura. Estes tratamentos podem ser realizados por ação química, mecânica ou combinada [7]. A estabilização mecânica é um dos acabamentos mais realizados, tendo como objectivo prevenir o encolhimento excessivo do artigo quando lavado ou engomado. A estabilização mecânica de têxteis contendo fibras não-termoplásticas, como o algodão, pode ser realizada por sanforização que consiste num pré-encolhimento do artigo na direcção da teia (direcção em que o encolhimento ocorre maioritariamente). O artigo é pressionado contra uma correia de borracha que se encontra sob tensão. Ao reduzir a tensão, a borracha contrai para o seu estado natural, provocando um encolhimento da malha aderente. Este pré-encolhimento tem de ser realizado de forma controlada, dado que encolhimento excessivo leva a posterior alargamento do artigo quando engomado [7], [22].

### 3. Corantes para a indústria têxtil

Esta secção visa abordar os vários tipos de corantes existentes, com foco especial no tingimento com corantes reativos. No final do capítulo serão introduzidos alguns aspetos de colorimetria.

#### 3.1. Corantes

O tingimento têxtil é realizado recorrendo a corantes, ou seja, compostos orgânicos corados solúveis em solução aquosa que estabelecem ligações de natureza física ou química com as fibras. Não devem ser confundidos com pigmentos, que são partículas insolúveis (de natureza orgânica ou inorgânica) que não interagem química ou fisicamente nem com a solução nem com o substrato ao qual são aplicados. Os pigmentos são aplicados na forma de dispersões (aquosas ou orgânicas) e utilizados na produção de tintas, plásticos, cerâmica e outros [22]. Tanto os pigmentos como os corantes alteram a aparência do substrato por absorção seletiva de luz ou por dispersão da mesma [22], [23].

A lista dos corantes existentes é extensa (a *Society of Dyers and Colourists (SDC)* lista mais de 10 000 [24]), podendo estes ser organizados em grupos de acordo com a sua estrutura química ou pelo método de ligação à fibra, como se apresenta na Tabela 1 e se detalha mais adiante.

Tabela 1 - Tipos de classificações de corantes

Tipo de classificação	Grupos
Por estrutura química	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Azo</li> <li>• Antraquinona</li> <li>• Ftalocianina</li> <li>• Outros</li> </ul>
Por método de ligação à fibra	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ácidos</li> <li>• Azóicos</li> <li>• Básicos</li> <li>• De cuba</li> <li>• Outros</li> <li>• Diretos</li> <li>• Dispersos</li> <li>• Reativos</li> <li>• Sulfurosos</li> </ul>

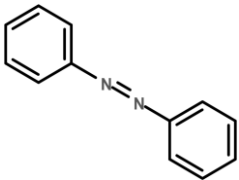
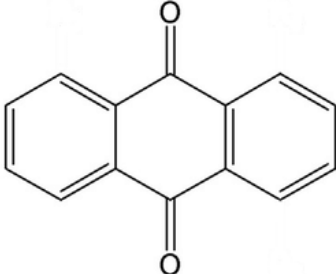

A escolha do tipo de corante a aplicar depende de vários factores, tais como a afinidade do corante para o substrato (tipo de fibra), a necessidade da utilização de mordente (substância que promove a fixação do corante na fibra, geralmente uma solução de iões metálicos), a gama de cores possível de obter, e a uniformidade e reprodutibilidade da cor.

O tingimento é realizado sob condições controladas (temperatura, pH, pressão, etc.) para maximizar o seu rendimento, ou seja, minimizar a fração de corante que não se liga à fibra e segue para efluente. Outro fator importante é a solidez do artigo tingido, ou seja, a sua capacidade de manter a cor original após lavagens sucessivas, ou exposto à luz, em contacto com água, transpiração, cloro ou outros meios.

### 3.1.1. Classificação por estrutura química

De acordo com o Colour Index da *SDC* existem 25 classes estruturais de corantes, estando as três classes mais importantes sumariadas na Tabela 2 [25].

Tabela 2 - Principais classes de corantes por estrutura química [26], [27]

Classe	Azo	Antraquinona	Ftalocianina
Estrutura base			

Corantes são moléculas complexas, constituídas por vários grupos com funcionalidades distintas. Para a maioria dos compostos orgânicos corados a cor é originada pela existência conjunta de duas estruturas: anéis aromáticos, dada a facilidade da excitação dos seus eletrões deslocalizados, e grupos cromóforos. Estes são grupos funcionais que contêm ligações duplas como, por exemplo, grupos azo ( $-N=N-$ ), carbonilo ( $=C=O$ ), alceno ( $>C=C<$ ), imina ( $>C=N-$ ), nitroso ( $-N=O$ ) e grupos carbono-enxofre ( $>C=S$ , entre outros). Os compostos corados podem também conter grupos auxocromos. Estes contêm pares de eletrões não ligantes, que podem alterar as bandas de absorção do composto e aumentar a intensidade da cor quando substituídos nos anéis aromáticos. Dois exemplos de auxocromos são os grupos hidroxilo ( $-OH$ ) e amino ( $-NH_2$ ). Adicionalmente, os corantes podem ter grupos funcionais que aumentam a sua solubilidade e grupos funcionais que aumentam a sua reatividade com a fibra a tingir [10], [22], [28].

Corantes azo são o grupo de corantes têxteis mais representativo (cerca de dois terços dos corantes conhecidos) e permitem reproduzir uma vasta gama de cores em

praticamente todos os tipos de fibra. A sua estrutura baseia-se em um ou mais cromóforos azo (grupos funcionais com fórmula geral  $-N=N-$ ), ligados a grupos aromáticos, como ilustrado na Tabela 2 [22], [28], [29].

O segundo grupo mais importante de corantes industriais é o das quinonas substituídas com grupos dadores de elétrons. Um exemplo típico é a antraquinona, que absorve radiação na transição entre luz visível e ultravioleta. Quando substituída com dadores simples podem ser obtidas cores intensas desde laranja a azul. A gama de cores de corantes de quinona é mais limitada do que a dos corantes azo, apresentando dificuldade em tingir tons encarnados. No entanto têm boa aplicabilidade em comprimentos de onda curtos (azul e verde) [10].

Outro grupo importante de corantes, embora bastante restringido a cores azul-verde-turquesa, é o baseado em ftalocianina. Esta estrutura macrocíclica forma compostos de coordenação com vários elementos da tabela periódica, por exemplo cobre [10].

### 3.1.2. Classificação pelo método de ligação à fibra

Os corantes podem ser divididos em oito grupos principais quanto ao seu método de utilização e/ou ligação à fibra. Cinco destes grupos (corantes diretos, sulfurosos, azóicos, reativos e de cuba) destinam-se principalmente ao tingimento de fibras celulósicas; os restantes três (corantes ácidos, dispersos e básicos) aplicam-se principalmente em fibras proteicas e sintéticas [7]. Na Tabela 3 apresentam-se as principais características das diversas classes de corantes.

Os corantes ácidos contêm um ou mais grupos ácidos, geralmente sulfónicos ( $-SO_3H$ ) e são aplicados na presença de ácidos minerais ou orgânicos. São utilizados para tingir fibras que contêm grupos básicos, nomeadamente poliamida com grupos amino livres ( $-NH_2$ ), como o nylon. Fibras proteicas como lã e seda também têm grupos amino que podem estabelecer ligações com corantes ácidos [7], [28].

Devido à carga positiva do seu cromóforo, os corantes básicos são também denominados corantes catiónicos. O cromóforo reage com grupos ácidos das fibras, razão pela qual este grupo é principalmente utilizado para tingir fibras acrílicas, mas também alguns poliésteres, nylon e fibras proteicas [28]. Estes corantes causam problemas de manchamento e podem ter solidez à luz insatisfatória [7].

Tabela 3 - Principais grupos de corantes por método de ligação à fibra

Classe	Definição	Principal aplicação	Vantagens	Desvantagens
Ácidos	Contêm um ou mais grupos ( $-SO_3H$ ) Aplicados na presença de ácido	Poliamida, fibras proteicas	Fácil aplicação Vasta gama de cores Boa solidez à luz	Baixa solidez à perspiração
Básicos	Sais de bases orgânicas Ligação iónica a grupos ácidos das fibras	Fibras acrílicas	Baixo custo	Problemas de manchamento Baixa solidez à luz
Dispersos	Corantes insolúveis em água, aplicados sob forma de dispersão em meio aquoso	Poliéster, acetato e outras fibras sintéticas	Boa solidez à luz e à perspiração	Necessitam temperaturas elevadas para fixação
Diretos	Sais sódicos de compostos azóicos com grupos sulfónicos ou carboxílicos	Celulose	Baixo custo Fácil aplicação Boa solidez à luz Rendimento elevado	Solidez à lavagem reduzida Cancerígenos (alguns)
Sulfurosos	Compostos sintetizados por aquecimento de aminas ou fenóis na presença de enxofre		Baixo custo	Solidez à luz e à lavagem moderadas Baixa solidez ao cloro
Azóicos	Sintetizados no interior da fibra a partir de um sal de diazónio e um composto aromático		Baixo custo	Gama de cores limitada Baixa solidez à fricção
De cuba	Aplicados sob condições redutoras e depois fixados por oxidação		Boa solidez	Gama de cores limitada
Reativos	Estabelecem ligações covalentes com os grupos ( $-OH$ ) da celulose	Celulose, lã	Vasta gama de cores Boa solidez à luz e à lavagem Temperatura de tingimento reduzida	Baixo rendimento Custo elevado

O grupo dos corantes dispersos consiste em corantes praticamente insolúveis em água, que por esta razão são dispersos em meio aquoso. Este tipo de corante é usado principalmente para tingir poliéster e acetato de celulose [7], [28].

Em tempos antigos, o algodão era tingido com corantes naturais. Estes requeriam pré-tratamento do algodão com um mordente e apresentavam pouca solidez, limitação da gama de cores e baixa reprodutibilidade [30]. O vermelho do Congo (*Congo Red*), descoberto em 1884, foi o primeiro corante com solidez aceitável e que não requeria mordente. Dada a aplicação direta deste corante e de outros semelhantes posteriormente desenvolvidos, estes foram denominados corantes diretos. Estes corantes são de simples aplicação, porém apresentam por regra solidez à lavagem reduzida. Alguns corantes diretos baseados em benzidina, como o *Congo Red*, foram retirados do mercado por serem compostos carcinogénicos [30]. Quimicamente, os corantes diretos são sais sódicos de compostos azóicos com grupos sulfónicos ou carboxílicos [7], [30].

No início do século XX outros tipos de corantes foram desenvolvidos, nomeadamente corantes sulfurosos, azóicos e de cuba que foram substituindo os corantes diretos dada a superior solidez à lavagem. Corantes sulfurosos, embora utilizados até aos dias de hoje, nunca passaram de um grupo de utilização marginal. São constituídos por compostos complexos sintetizados por aquecimento de aminas ou fenóis na presença de enxofre. Sendo pigmentos sem afinidade à celulose, são convertidos a corantes solúveis em água por redução em meio alcalino. A grande vantagem deste tipo de corantes é o baixo custo, porém têm fraca solidez ao cloro e moderada solidez à luz e à lavagem [7].

Como os primeiros corantes azóicos tinham baixa afinidade para o algodão, só após a invenção da gama *Naphtol AS*, em 1912, iniciou-se a aplicação prática deste tipo de corantes. São sintetizados no interior da fibra por acoplamento de dois componentes (um sal de diazónio e um composto aromático com grupos hidroxilo). Embora o composto formado seja um pigmento, são classificados como corantes devido à afinidade dos grupos hidroxilo com a celulose. Podem ser bastante económicos em certas cores, mas apresentam pouca solidez à fricção e a gama de cores é limitada [7].

Tal como os corantes sulfurosos, os corantes de cuba não têm afinidade com a celulose no seu estado normal. Para se fixarem na fibra são aplicados sob condições redutoras e posteriormente fixados por oxidação [7], [22]. Corantes de cuba naturais, como o índigo, são usados desde tempos ancestrais. Porém só a descoberta do método de síntese de

*Indanthrone Blue* em 1901 abriu caminho à utilização industrial destes corantes. Devido à solidez superior à dos corantes existentes à data dominaram o mercado de tingimento de fibras celulósicas, porém apresentavam dificuldade em tingir certas tonalidades como o verde e o vermelho. Nos anos 50 foram descobertos os corantes reativos, o que possibilitou fechar esta lacuna e dominar o mercado de corantes para tingimento de algodão, devido à elevada solidez e simplicidade de aplicação destes corantes [30].

### 3.2. Corantes reativos

Corantes reativos são os mais recentes e mais utilizados em tingimento de fibras celulósicas, pois formam uma ligação covalente com os grupos hidroxilo ( $-OH$ ) da fibra celulósica, o que lhes confere excelente solidez à lavagem. A maioria dos corantes reativos necessita de adição de uma base (álcali) para reagir com a celulose. Com efeito, sob condições alcalinas a celulose comporta-se como ácido fraco formando aniões ao qual se liga o grupo reativo do corante [7], [28], [30], [31]. A Figura 6 mostra um exemplo de um corante reativo disazo bifuncional em que a ligação à fibra é estabelecida por dois grupos vinilssulfónicos, representados pela sigla VS na estrutura principal. Verifica-se também a existência de auxocromos ( $-OH$  e  $-NH_2$ ) e de dois grupos cromóforos azo ( $-N=N-$ ) situados entre anéis aromáticos, tal como referido anteriormente (ver Tabela 2).

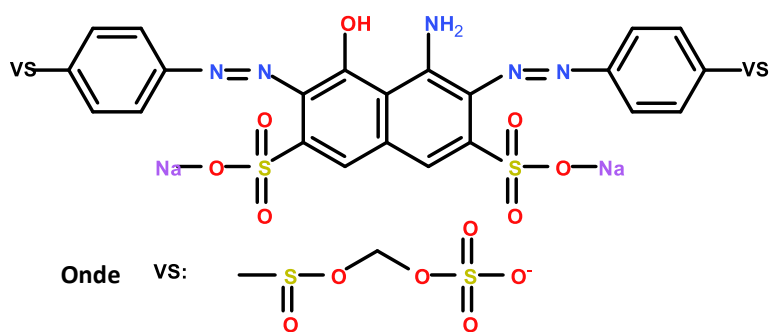


Figura 6 - Exemplo de um corante reativo: Reactive Black 5

O tingimento reativo tem muitas variáveis, devido à complexidade das interações entre os componentes (corantes e fibras). Além disso, corantes reativos sofrem hidrólise na presença de água ficando incapazes de se ligar à fibra, reduzindo assim o rendimento do tingimento [30]. Este pode ser influenciado por variações da malha, anteriores ao tingimento, tais como variação do substrato (por exemplo diferenças na maturidade do algodão) ou na sua preparação (grau de branqueamento e de impurezas). No tingimento propriamente dito também existem vários factores que influenciam a cor do produto final e



o rendimento do tingimento. Podem citar-se a relação de banho ( $RB$ ), a percentagem de corante, o tipo e a concentração de aditivos, a temperatura, o pH e o tempo de reacção [7], [11].

O tingimento com corantes reativos inicia com uma fase de migração do corante (do banho para a fibra). Em água, a celulose assume ligeira carga negativa devido à ionização dos grupos ( $-OH$ ), repelindo corantes aniónicos (como é o caso em corantes reativos). Torna-se necessário adicionar quantidades substanciais de eletrólitos (sal) de modo a reduzir a repulsão e aumentar assim a migração do corante para a fibra. Usualmente este sal é cloreto de sódio ( $NaCl$ ), podendo também ser utilizado sulfato de sódio ( $Na_2SO_4$ ). Este é principalmente utilizado para corantes à base de ftalocianina dado que retarda a ligação destes corantes e aumenta assim a sua distribuição na fibra, reduzindo a ocorrência de manchamento [7], [30]. Após a migração dá-se a fase de fixação do corante na fibra. Para tal são adicionados compostos alcalinos (por regra carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) e hidróxido de sódio ( $NaOH$ )) que promovem a ligação entre o corante e a fibra, e aumentam assim a quantidade de corante que fica retido no substrato e consequentemente aumentam o rendimento do tingimento.

A Figura 7 mostra o perfil de temperatura de um programa de tingimento reativo. Inicialmente são adicionados os auxiliares e o sal (A) e o corante (em dois doseamentos B e C). A fase de migração do corante é, neste caso, realizada a uma temperatura de  $80^{\circ}C$ . A fase de fixação é iniciada pela adição do álcali (aqui realizada em dois doseamentos de  $Na_2CO_3$  (D e E) e um de  $NaOH$  (F)).

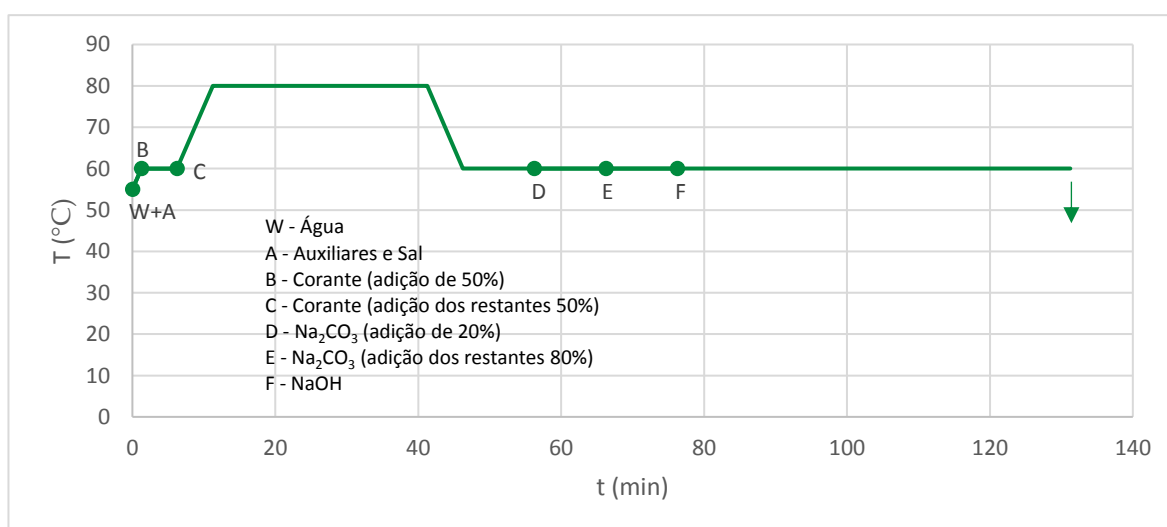


Figura 7 – Perfil de temperatura do tingimento reativo com corantes Novacron. Este é, atualmente, o processo mais utilizado na TMG-AT para tingimento de malhas de algodão

Para minimizar a emissão de efluentes contaminados provenientes do tingimento têxtil torna-se necessário reduzir as quantidades de corantes, água e aditivos. Recentemente têm sido realizados estudos visando alcançar estes objetivos por diferentes métodos, sendo alguns deles a substituição dos aditivos utilizados, pré-tratamento do têxtil, processamento enzimático, tecnologia ultrassônica e tingimento com micelas.

Os sais inorgânicos normalmente utilizados no tingimento ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ) são dificilmente biodegradáveis, levando a elevada mineralização do efluente. Têm sido estudados sais orgânicos como eletrólitos alternativos, tais como edato tetrassódico, citrato de sódio [32] e sais sódicos de ácidos policarboxílicos [33], que revelam resultados similares aos sais inorgânicos.

Outra possível solução é a modificação da superfície da celulose, de modo a conferir propriedades catiónicas à fibra, aumentando a afinidade aos corantes e eliminando a necessidade de utilização de eletrólitos. Este tratamento, realizado antes do tingimento com adição de um agente cationizador, permite efetuar o tingimento sem necessidade de adição de eletrólitos, tendo sido obtido rendimento superior e solidez comparável ao tingimento convencional com celulose não cationizada [34], [35]. Outra opção estudada foi o desenvolvimento de corantes reativos catiónicos ao invés de cationizar a fibra. Estes corantes podem ser utilizados sob condições de pH neutro e sem necessidade de adição de sal [36].

Tem também sido estudado o efeito de tratamento enzimático durante o tingimento de fibras naturais como algodão e seda. Enzimas têm a vantagem de operar a temperaturas inferiores do que os processos convencionais. Algumas enzimas, como protease-amilase, diasterase e lipase, complexadas com ácido tânico, podem aumentar o rendimento do tingimento [37].

A emissão de ultrassons durante o tingimento promove a difusão do corante nos poros do substrato [37]. Deste modo podem usar-se temperaturas inferiores, diminuir o tempo de processo e reduzir o uso de produtos químicos. Há referência ao tingimento reativo de fibras celulósicas com ultrassons à escala laboratorial, tanto em descontínuo como em semi-contínuo sem perda do rendimento da cor [38], [39]. Os ultrassons também podem ser aplicados durante a lavagem, aumentando a eficiência de remoção de corante não fixado [39].

Para reduzir a quantidade de água utilizada durante o processo, tem-se estudado o tingimento em relações de banho reduzidas. No entanto, valores reduzidos de  $RB$  provocam um aumento da concentração dos solutos, e conseqüentemente aumentam a ocorrência de agregação de corante no banho dificultando o tingimento. O tingimento com micelas tensioativas permite reduzir a aglomeração do corante em soluções de elevada concentração e, deste modo, têm sido obtidos bons resultados de rendimento, solidez da cor e distribuição do corante [40].

### 3.3. Colorimetria

A quantificação de cor requer a elaboração de um sistema de atribuição de um conjunto de valores de correspondência única com cada cor. Este sistema deve permitir a localização de uma cor no espaço visível e a sua comparação com outras cores de um modo objetivo e reprodutível.

Existem vários sistemas de medição de cor, como o sistema aditivo *Red-Green-Blue* ( $RGB$ , utilizado para representação de cores em dispositivos eletrônicos), o sistema subtrativo *Cyan-Yellow-Magenta-Black* ( $CYMK$ , utilizado em impressoras) e o sistema  $CIE\ L^*a^*b^*$  (definido pela Comissão Internacional de Iluminação  $CIE$ ). Este último permite descrever matematicamente todas as cores visíveis, sendo a representação feita num espaço tridimensional com os eixos  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . Os eixos  $a^*$  e  $b^*$  formam um plano de tonalidade, variando entre as cores opostas vermelho e verde, no caso do eixo  $a^*$ , e entre azul e amarelo, no caso do eixo  $b^*$ . O eixo  $L^*$ , perpendicular ao plano  $a^*b^*$ , representa a luminosidade e varia de preto a branco [41], [42]. Neste trabalho utilizou-se o sistema  $CIE\ L^*c^*h^\circ$ , ilustrado na Figura 8, derivado do sistema  $CIE\ L^*a^*b^*$ .

No sistema  $CIE\ L^*c^*h^\circ$  o eixo de luminosidade,  $L^*$ , varia de 0 (preto) a 100 (branco), os eixos lineares  $a^*$  e  $b^*$  são substituídos pelas coordenadas polares  $c^*$  e  $h^\circ$  onde  $c^*$  quantifica o cromismo (ou saturação) e corresponde à distância da cor à origem do plano de tonalidade, e  $h^\circ$  representa a tonalidade da cor. Por definição, o cromismo varia de 0 (cor insaturada, neutra) a 100 (cor perfeitamente saturada) e o ângulo  $h^\circ$  varia entre  $0^\circ$  e  $360^\circ$ , estando definido que  $0^\circ$  corresponde ao segmento positivo do eixo  $a^*$  (estando situado no vermelho).

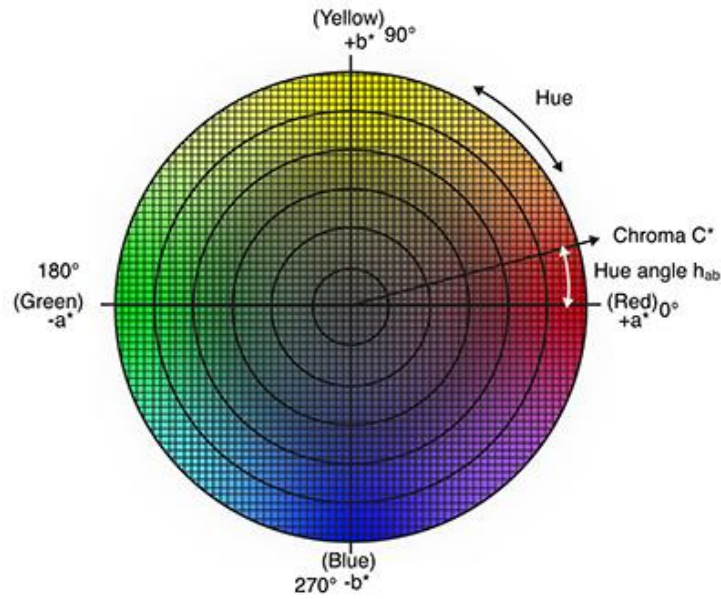


Figura 8 – Representação do plano  $c^*h^\circ$  do sistema de cores CIEL $^*c^*h^\circ$  [42]

A diferença global entre duas cores,  $dE$ , é calculada pelo método proposto pela Comissão de Medição de Cor da SDC (método CMC) [43], [44]. Neste método,  $dE$  é calculada pela Equação 2.

$$dE = \sqrt{dL^2 + dC^2 + dH^2} \quad (2)$$

Onde  $dL$ ,  $dC$  e  $dH$  correspondem às diferenças corrigidas de luminosidade, de cromaticidade e de tonalidade, respectivamente. As diferenças corrigidas são calculadas a partir das diferenças medidas nas três coordenadas  $\Delta L = L_{am}^* - L_{pad}^*$ ,  $\Delta C = c_{am}^* - c_{pad}^*$  e  $\Delta H = h_{am}^\circ - h_{pad}^\circ$  usando funções  $S_i$  (Apêndice A.1). Assim de acordo com este método:

$$dL = \frac{\Delta L}{lS_L}, \quad dC = \frac{\Delta C}{cS_C} \text{ e } dH = \frac{\Delta H}{S_H} \quad (3)$$

Onde os factores  $l$  e  $c$  definem o peso de cada coordenada na diferença total da cor, sendo escolhidos consoante o tipo de aplicação. Por exemplo, para a indústria têxtil,  $l$  e  $c$  tomam o valor de 2 e 1 respectivamente.

A medição e comparação das coordenadas de cor depende da iluminação incidente na amostra, sendo que existem vários tipos de luz, por exemplo TL<sub>84</sub> (simula a luz nas lojas), D<sub>65</sub> (simula a luz solar) e UVB (luz ultravioleta). A luz utilizada neste trabalho para medição da cor das amostras foi a luz D<sub>65</sub> [45].

## 4. Material e métodos

O presente capítulo destina-se à apresentação dos materiais e equipamentos utilizados e à descrição dos procedimentos seguidos ao longo do trabalho.

### 4.1. Substrato e produtos utilizados

Como substrato para o tingimento de fibras celulósicas foi utilizada malha de 100% algodão. Ao longo do trabalho foram utilizadas malhas de vários tipos e referências, nomeadamente: uma malha de face dupla de segunda qualidade, de referência interna DF263; uma malha do tipo jersey simples de referência SB038; e uma malha de referência PF108 durante os testes ao manchamento (secção 5.2).

Na empresa estavam disponíveis vários corantes da gama Avitera SE (Amarelo Brilhante SE, Gold SE, Escarlata Brilhante SE, Vermelho Light SE, Vermelho SE, Azul SE, Sky SE e Preto SE) e das gamas Novacron FN e Novacron S (escolhidos para comparação dado serem os corantes atualmente mais utilizados na TMG-AT para tingimento reativo de fibras celulósicas). Os corantes utilizados foram fornecidos em forma de pó pela Huntsman Textile Effects (Huntsman). Para utilização no banho foram preparadas soluções aquosas de corantes com as concentrações indicadas na Tabela 4. Para evitar a sua hidrólise, as soluções aquosas de corantes foram utilizadas e substituídas após um prazo máximo de 5 dias.

*Tabela 4 - Concentrações das soluções de corantes testados neste trabalho*

Corante	$c_{sol} (g \cdot dm^{-3})$
Amarelo Brilhante SE	1.00
Gold SE	10.00
	1.00
Vermelho SE	10.00
Sky SE	20.00
Preto SE	20.00

Foram utilizados vários aditivos de tingimento, nomeadamente:

- cloreto de sódio ( $NaCl$ ) refinado seco fornecido pela European Salt Company (ref<sup>a</sup> 5300029K) utilizado tal e qual;
- hidróxido de sódio ( $NaOH$ ) fornecido pela CUF em solução aquosa, com densidade relativa 50 °Be (ref<sup>a</sup> 5300031B) e diluído 1:10 em água de processo;

- carbonato de sódio ( $Na_2CO_3$ ) fornecido em forma de pó pela Solvay Chemicals (ref<sup>a</sup> 53000331). A partir deste foram preparadas soluções de concentração 200 g/dm<sup>3</sup> e 80 g/dm<sup>3</sup>.

Foram utilizados os auxiliares de tingimento Albatex DS (A-DS, ref<sup>a</sup> 52200046), Albafluid CD (A-CD, ref<sup>a</sup> 52200060) e Albaflow JET (A-JET, ref<sup>a</sup> 52200066) fornecidos pela Huntsman.

Os procedimentos realizados em laboratório e em produção (escala industrial) encontram-se esquematizados na Figura 9.

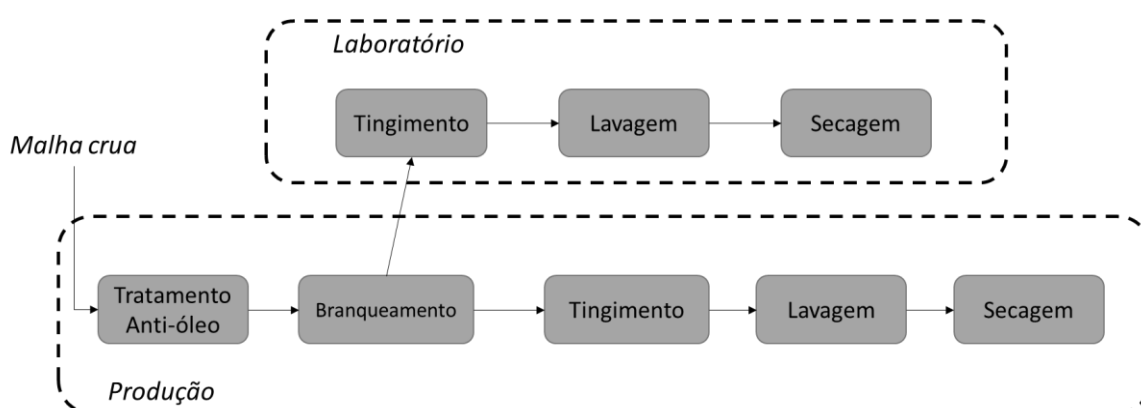


Figura 9 - Sequência dos procedimentos realizados

#### 4.2. Procedimentos de tingimento à escala laboratorial

A preparação da malha para ensaios em laboratório consistiu em tratamento anti-óleo e branqueamento realizados na produção de acordo com o procedimento descrito na secção 4.3. Após preparação, a malha foi cortada em amostras retangulares com largura de aproximadamente 13 cm, comprimento paralelo à teia da malha e massa  $m_m$ . A massa da amostra foi previamente calculada pela Equação 1 a partir da relação de banho e do volume de banho, sendo que no caso das máquinas de tingimento utilizadas em laboratório  $V_b = 80 \text{ cm}^3$ .

Na Tabela 5 mostra-se um exemplo de uma receita de tingimento indicando a quantidade de corante, expressa em percentagem mássica, bem como as quantidades de sal e álcali expressas em concentração mássica ( $g \cdot dm_{banho}^{-3}$ ). A massa de sal e os volumes de solução de corante, soluções alcalinas e água (para perfazer o volume) são também indicados na Tabela. Note-se que o sal, sendo sólido, não foi contabilizado para o volume

de banho. Quanto à pipetagem das soluções de corantes, esta foi realizada por via manual, utilizando pipetas graduadas, ou automaticamente usando uma máquina de pipetagem do tipo Dosoroma WS216 (Figura 10).

Tabela 5 - Exemplo de uma receita de tingimento calculada para  $RB=8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $m_m=10 \text{ g}$

Corante	C <sub>cor</sub>	C <sub>sol</sub>	Massa	Volume
	%	g·dm <sup>-3</sup>	g	mL
Gold SE	0.14	10		1.4
Vermelho SE	0.26	10		2.6
Preto SE	4.10	20		20.5
Aditivo	C <sub>i</sub>	C <sub>sol</sub>	Massa	Volume
	g·dm <sup>-3</sup>	g·dm <sup>-3</sup>	g	mL
Sal	70.00		5.6	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5.00	200		2.0
NaOH	1.04	100		0.8
Água				52.7
Total				80.0



Figura 10 - Máquina de pipetagem automática Dosoroma WS216

As amostras foram enroladas em rolos de arame, marcadas com tinta resistente ao tingimento (Figura 11), molhadas com água, centrifugadas e colocadas nos tubos da máquina de tingimento Mathis Labomat. No tingimento de cores claras teve-se o cuidado de, antes do tingimento, submeter os respectivos tubos, rolos e tampas a uma lavagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$  1.5% (v/v) a 90 °C durante 10 minutos, para reduzir a ocorrência de contaminação

com corante residual proveniente de tingimentos anteriores. As amostras preparadas foram colocadas nos tubos contento o respetivo banho de tingimento. Os tubos foram devidamente fechados e encaixados na máquina de forma equilibrada.



*Figura 11 - Amostra enrolada e marcada, com tubo de máquina de tingimento Mathis Labomat*

O tingimento foi realizado em máquinas do tipo Mathis Labomat (Figura 12), carregadas com, no máximo, onze tubos com capacidade para 80 cm<sup>3</sup> de banho cada, mais um tubo contento o sensor de temperatura imerso em água à temperatura do banho. O programa de temperatura selecionado foi mantido sob constante rotação dos tubos e com paragens intermédias para doseamento do álcali. Os doseamentos foram realizados com uma pipeta graduada, tendo sido efectuados também com uma seringa de doseamento durante os testes realizados na secção 5.2.



*Figura 12 - Máquina de tingimento laboratorial Mathis Labomat*



Antes do tingimento, o tubo contendo o sensor foi enchido com água à temperatura do banho das amostras, para garantir igualdade entre a temperatura das amostras e a temperatura medida. O perfil de temperaturas do programa escolhido para tingimento com corantes Avitera está ilustrado na Figura 13. A fase de migração foi realizada a 60°C durante 40 minutos, seguindo duas paragens para doseamento intercalar de álcali (B e C). Após 45 minutos de fixação, as amostras foram retiradas da máquina e seguiram para lavagem.

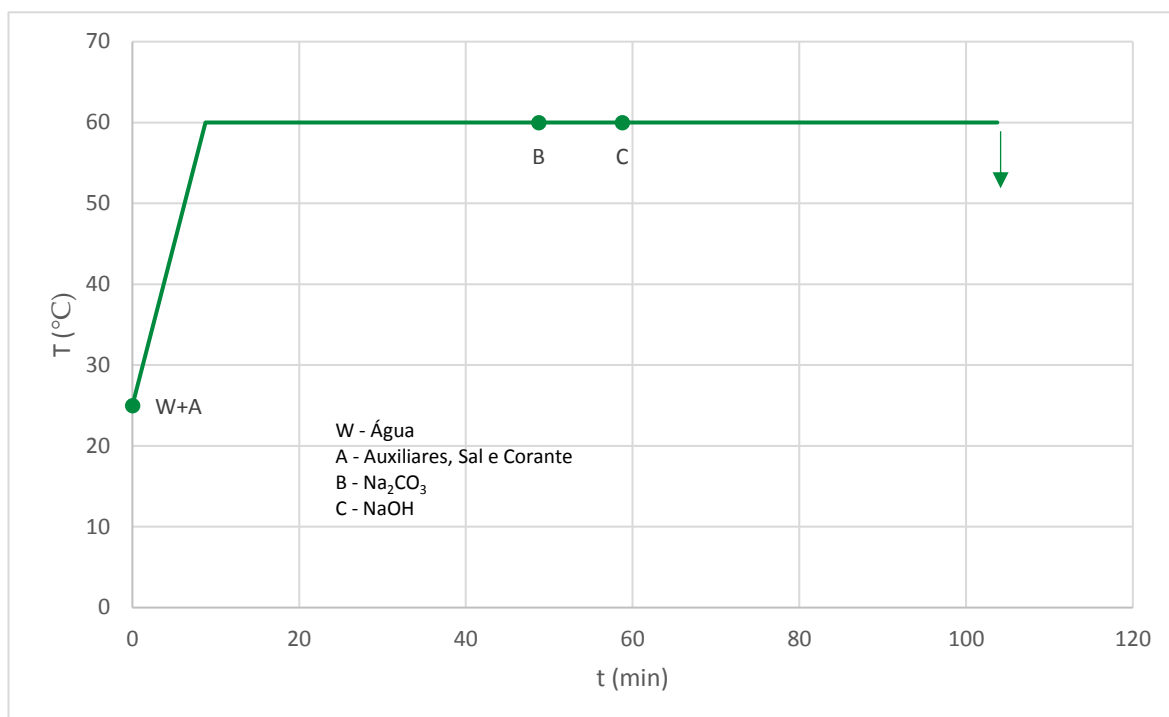


Figura 13 - Perfil de temperatura e doseamentos intercalares do programa de tingimento com corantes Avitera em laboratório

A lavagem das amostras foi realizada numa máquina de lavagem Atlas Linitest Plus (Linitest, ilustrada na Figura 14). Efetuaram-se três lavagens em água com ( $RB = 10 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a 60°C, com duração de 10 minutos cada (Figura 15). Entre lavagens as amostras foram espremidas manualmente. Após a última lavagem, as amostras foram centrifugadas durante dez segundos e penduradas numa estufa a 120°C para secar durante aproximadamente 5 minutos.



Figura 14 - Máquina de lavagem Atlas Linetest Plus

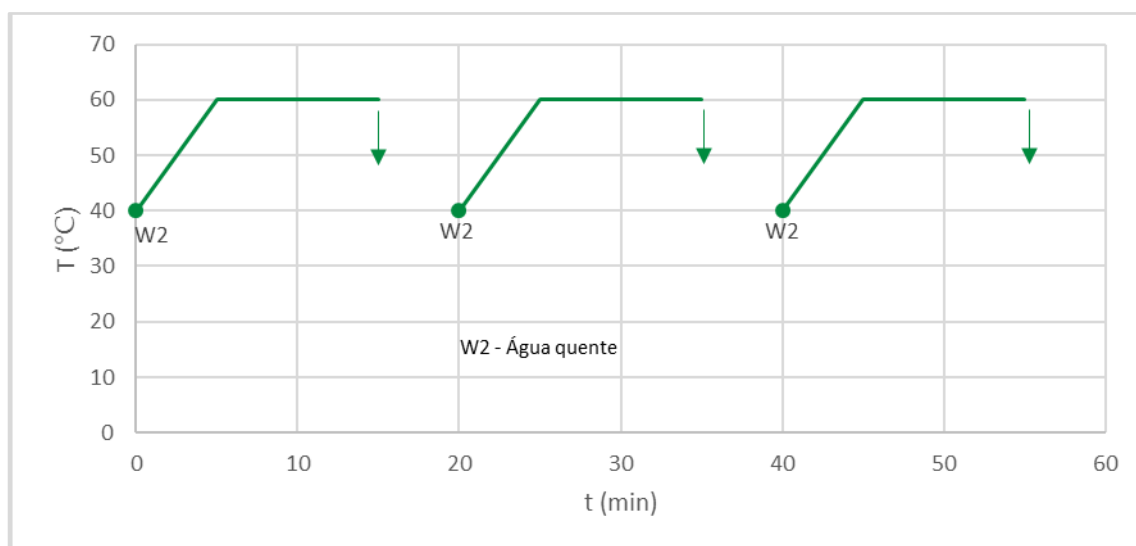


Figura 15 - Perfil de temperatura do programa de lavagem realizado em laboratório

### 4.3. Procedimentos de tingimento à escala industrial

As amostras foram preparadas realizando tratamento anti-óleo e branqueamento numa máquina de tingimento do tipo Thies mini-soft E (Figura 16) que tem uma carga máxima de 20 kg de malha.



Figura 16 - Máquina de tingimento Thies mini-soft E [46]

No tratamento anti-óleo utilizou-se o dispersante Invatex CS (I-CS), o detergente Ultravon PRE (U-PRE) e  $NaOH$  (para controlo de pH) em dois doseamentos distintos. O tratamento é realizado em três etapas, com o perfil de temperaturas ilustrado na Figura 17 e escoando o banho após cada etapa. As concentrações utilizadas dos produtos encontram-se indicadas na Tabela B.24 (ver Apêndice B.1).

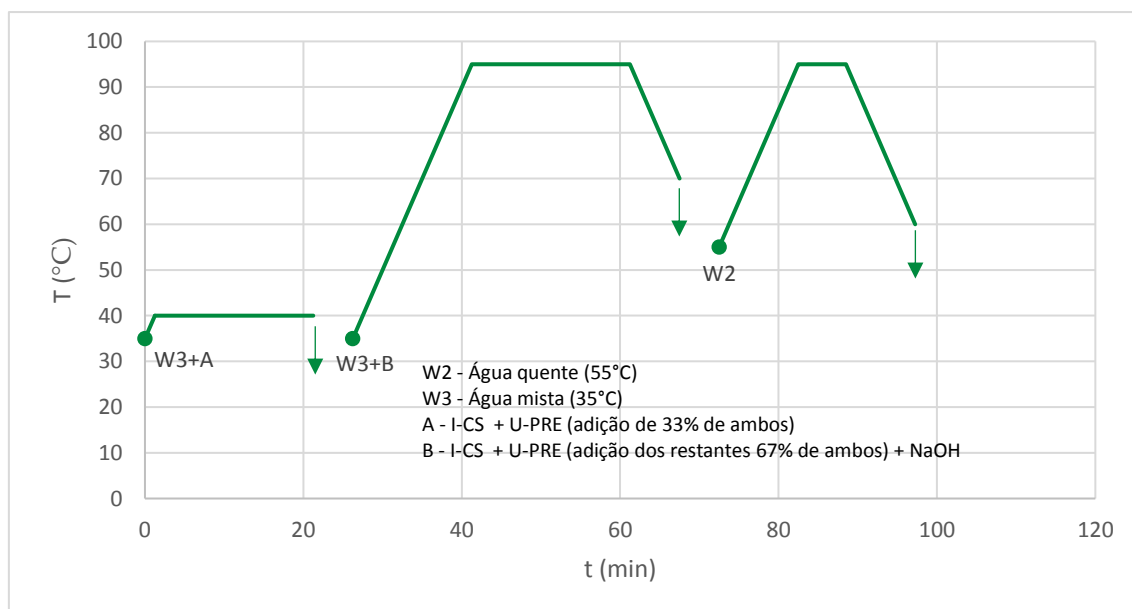


Figura 17 - Perfil de temperatura e doseamentos do programa de tratamento anti-óleo

O branqueamento Gentle Power Bleach (GPB) da Huntsman, é o processo maioritariamente utilizado na TMG-AT para branqueamento de malhas de algodão. Trata-se de um branqueamento realizado com peróxido de hidrogénio ( $H_2O_2$ ) e catálise

enzimática a 65°C durante 50 minutos com  $RB=8 \text{ dm}^3\cdot\text{kg}^{-1}$ . A enzima utilizada foi a Invazyme LTE (I-LTE). Adicionalmente foram utilizados  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  para controlo do pH, o tensioactivo Invadine DA (I-DA) como detergente e Invatex LTA (I-LTA) como assistente de branqueamento. O perfil de temperaturas está detalhado na Figura 18. Após o branqueamento é realizada uma lavagem com água quente (55°C), seguida de uma etapa com adição da enzima Invazyme CAT (I-CAT) que remove  $\text{H}_2\text{O}_2$  residual. As concentrações dos produtos utilizados encontram-se indicadas na Tabela B.24 (ver Apêndice B.1).

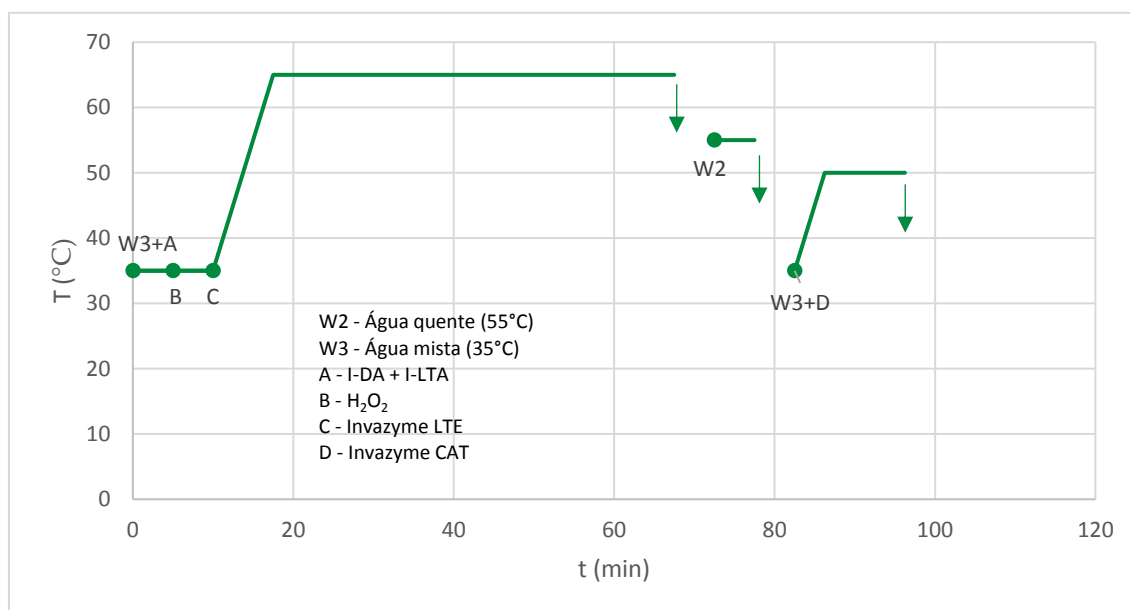


Figura 18 - Perfil de temperatura e doseamentos do programa de branqueamento GPB

O tingimento à escala industrial foi realizado em máquina de tingimento Thies mini-soft imediatamente após branqueamento, sem descarga intermédia da malha. O programa de tingimento Avitera encontra-se detalhado na Figura 19.

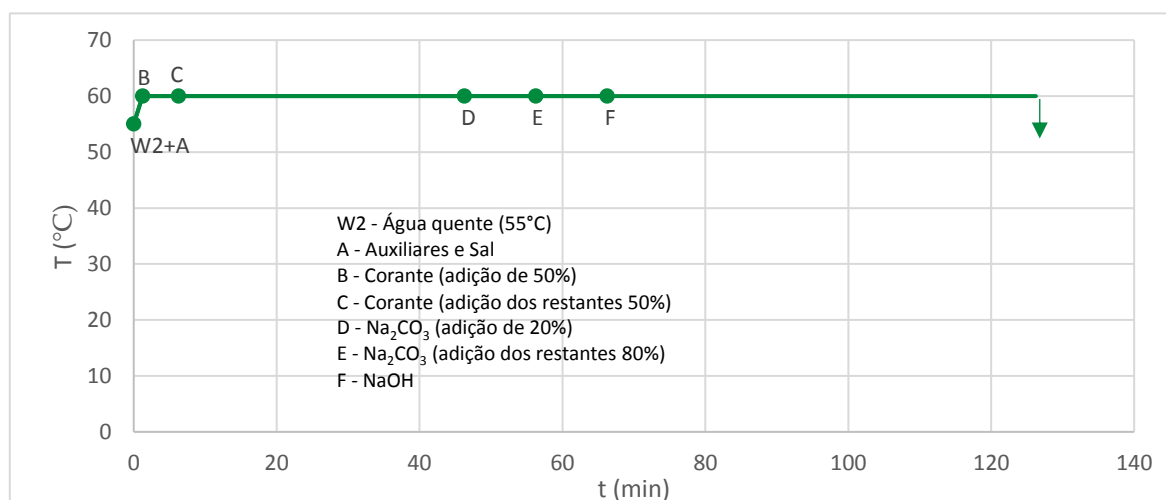


Figura 19 - Perfil de temperatura do processo de tingimento com corantes Avitera utilizado à escala industrial

A lavagem das amostras à escala industrial foi realizada segundo o programa detalhado na Figura 20. Foram realizadas três lavagens a 60°C, sendo realizada uma quarta lavagem no caso das cores escuras. Por fim foi realizada uma neutralização a 50°C, ajustando o pH a 7 com ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), e uma lavagem com água fria de modo a arrefecer a amostra antes da descarga da mesma.

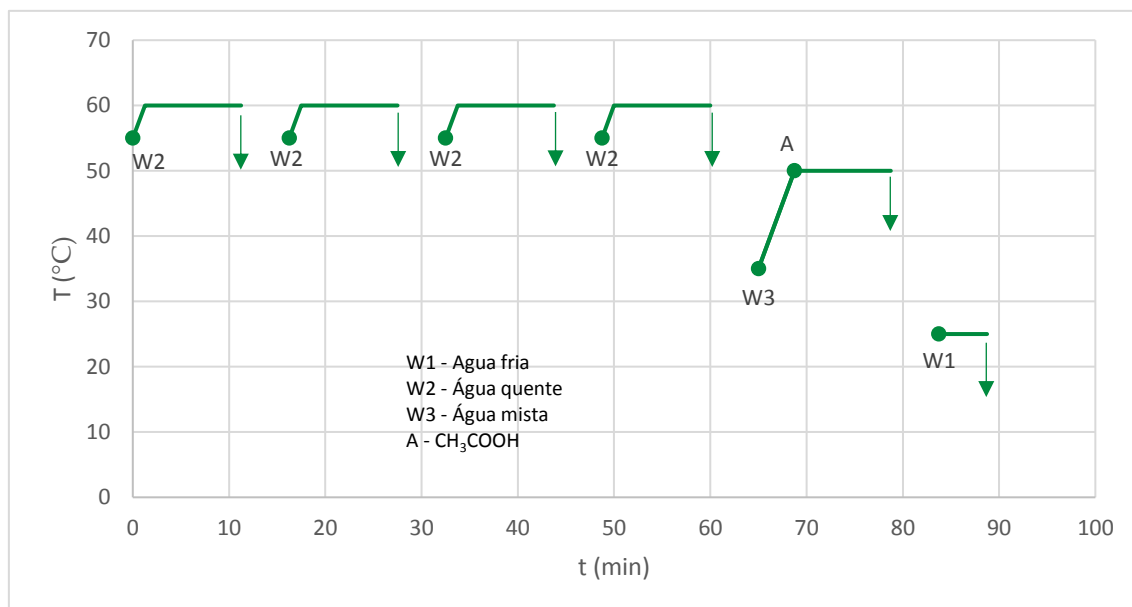


Figura 20 - Perfil de temperatura do programa de lavagem Avitera de cores escuras à escala industrial. No caso de cores claras a quarta etapa de lavagem não foi realizada

#### 4.4. Avaliação da qualidade de tingimento

Para realização dos testes de solidez à água, ao suor e à lavagem foram cortados provetes de  $[(100 \pm 2) \text{ mm por } (40 \pm 2) \text{ mm}]$  das malhas. Estes foram cosidos a testemunhos de tecido multifibras, isto é, um têxtil composto por tiras brancas de vários tipos de fibra, utilizado para testar a sua coloração pela amostra. A costura foi realizada apenas ao longo de um dos lados menores, como se ilustra na Figura 21. A avaliação dos testemunhos foi realizada com base numa escala de cinzentos (Figura 22).



Figura 21 - Proвете constituído por amostra e testemunho multifibras

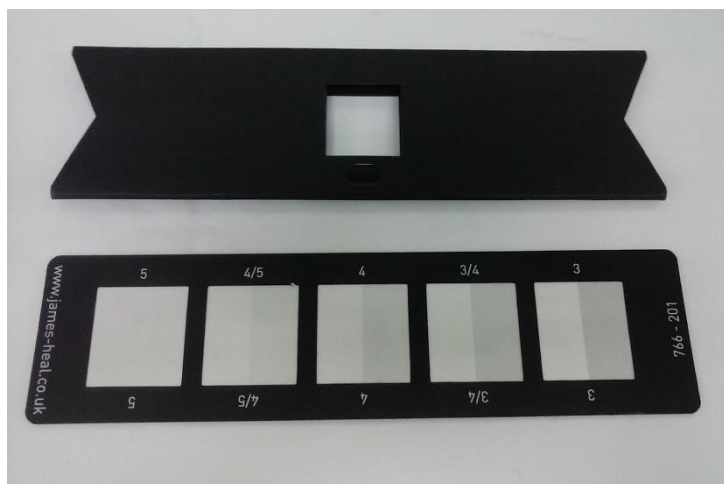


Figura 22 - Escala de cinzentos

#### 4.4.1. Solidez à lavagem

O procedimento dos testes de solidez à lavagem foi baseado na norma ISO 105-C06:2010, realizando-se o teste sob as condições de ensaio A2S. Foi preparada uma solução de  $4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  de detergente estandardizado de fosfato sem branqueador ótico (detergente ECE) e  $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  de perborato de sódio em água destilada. Houve o cuidado de não preparar a solução mais de 30 minutos antes do teste e de a manter a temperaturas inferiores a  $60^\circ\text{C}$  para evitar a dissociação do perborato de sódio. A lavagem foi realizada em Linitest (Figura 14), sendo que cada provete foi colocado num copo Linitest juntamente com  $150 \text{ cm}^3$  de solução e 10 esferas de aço inoxidável com diâmetro de 6 mm. O ensaio foi efetuado a  $40^\circ\text{C}$  durante 30 minutos. No final da lavagem os provetes foram enxaguados duas vezes, durante 1 minuto cada vez, em  $100 \text{ cm}^3$  de água destilada a  $40^\circ\text{C}$ . Para secagem foram pousados numa estufa a  $60^\circ\text{C}$  durante 30 minutos.

#### 4.4.2. Solidez à água e ao suor

Os procedimentos utilizados nos testes de solidez ao suor e à água foram baseados nas normas ISO 105-E01:2013 e ISO 105-E04:2013 respectivamente. Foi simulado o efeito tanto de suor ácido como de suor alcalino, usando duas soluções distintas cuja composição se encontra na Tabela 6. O pH das soluções ácida e alcalina foi ajustado a 5.5 e 8.0 respectivamente, por adição solução de NaOH 0.1 M.

Tabela 6 – Concentrações mássicas ( $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) nas soluções de teste de solidez ao suor

Composto	Concentração ( $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	
	Sol. Ácida	Sol. Alcalina
	pH=5.5	pH=8.0
$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$	0.5	0.5
$\text{NaH}_2\text{PO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2.2	-
$\text{Na}_2\text{HPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	2.5
NaCl	5.0	5.0

Os provetes a testar foram colocados em copos de fundo plano, cobertos com 20  $\text{cm}^3$  de solução e deixados em repouso durante 30 minutos. Depois foram retirados, espremidos e colocados num perspirómetro (Figura 23), alternadamente com placas de resina acrílica.

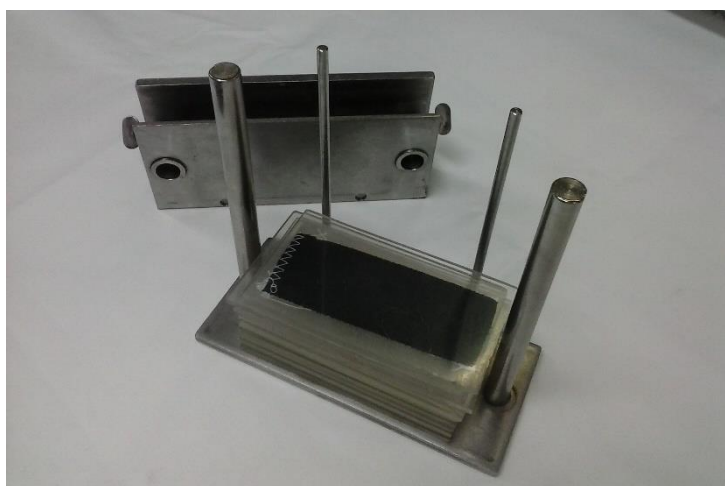


Figura 23 - Perspirómetro com provetes entre placas de resina acrílica

O perspirómetro foi submetido a uma pressão de 12,5 kPa e colocado numa estufa a 37°C durante 4 horas. Por fim, os provetes foram secos numa estufa a 60°C. O procedimento para o teste de solidez à água foi idêntico ao descrito para o teste de suor, exceto no que se refere à solução, que foi substituída por água destilada.

#### 4.4.3. Solidez à exposição à luz

Os testes de solidez à luz foram realizados seguindo a norma ISO 105-B02:1994. Testou-se a resistência da cor das amostras à ação de uma fonte de luz artificial equivalente à luz natural ( $D_{65}$ ) num equipamento do tipo Atlas Xenotest, equipado com uma lâmpada de arco de xénon. A diferença da cor nas amostras foi comparada a uma escala de azuis, cuja solidez à luz varia entre grau 1 (pouco resistente) e grau 8 (muito resistente). Amostras de

45 mm por 10 mm foram fixadas em cartões de cor branca e acompanhadas de uma escala de azuis. As amostras e o padrão foram colocados no aparelho Atlas Xenotest com uma cobertura que permite que parte da amostra seja exposta à luz enquanto outra parte é protegida da incidência da mesma. A exposição das amostras foi terminada quando se verificou uma alteração da cor do padrão de grau 4 equivalente a uma diferença de cor 4/5 na escala de cinzentos (Figura 22). Para evitar erros de leitura devido à ocorrência de fotocromismo, as amostras foram guardadas durante 24 horas num local escuro antes de efetuar a sua classificação.

#### **4.5. Colorimetria**

O controlo de cor foi realizado utilizando um espectrofotómetro do tipo Datacolor Spectraflash 600 e o programa *DCImatch*. Este permite, para um dado tipo de substrato e gama de corantes, gerar combinações de corantes para obter a cor do padrão. Entre as combinações geradas foi escolhida uma para cada cor como ponto de partida, designada receita inicial. As quantidades de sal e álcali foram seleccionadas a partir da Tabela B.25 (fornecida pelo produtor dos corantes, ver Apêndice B.1), que lista as respetivas concentrações em função da percentagem de corante. As amostras tingidas foram depois comparadas com o padrão por leitura de coordenadas de cor e  $dE$  no espectrofotómetro (conforme descrito na secção 3.3), ajustando-se as percentagens dos corantes na receita consoante o tipo de diferença entre padrão e amostra (luminosidade, tonalidade, cromismo). A cor da amostra foi considerada válida em comparação com a cor do padrão para diferenças globais  $dE$  menores que 0.6, para o caso de ensaios em laboratório, e menores que 1.2 em amostras da produção.



## 5. Tingimento com corantes Avitera SE à escala laboratorial

### 5.1. Afinação de receitas de tingimento

Foram escolhidas cinco cores para tingimento com uma combinação dos corantes Avitera SE (Tabela 7). A cor de código 5984 corresponde a preto, a cor 1110 a amarelo claro, a cor 4012 a verde turquesa pálido, a cor 3597 a azul marinho e a cor 2282 a vermelho.

Tabela 7 – Coordenadas CIEL \*c\*h° e códigos dos padrões das cores tingidas

Cor	Código Interno	L*	c*	h°
Preto	5984	15.79	2.95	287.42
Amarelo	1110	82.79	56.38	85.82
Verde	4012	88.55	12.05	197.73
Azul	3597	18.58	5.43	273.72
Vermelho	2282	42.67	66.80	25.40

A emissão das receitas iniciais para as cores descritas na Tabela 7 foi realizada com o programa DCImatch. Este programa, sendo-lhe fornecidas as curvas de calibração dos corantes, o tipo de substrato e as coordenadas do padrão, apresenta a receita da melhor combinação dos corantes, realizando também uma estimativa teórica do  $dE$  associado (ver Tabela 8). Na Figura D.37 (ver Apêndice D) encontra-se um exemplo de um conjunto de curvas de calibração de um corante. As receitas foram completadas com os aditivos de tingimento indicados na Tabela B.25 (ver Apêndice B.1) em função da percentagem de corante utilizada. De acordo com os resultados do programa DCImatch não é possível obter receitas para as cores verde (código 4012) e vermelho (código 2282) com  $dE$  estimado igual a zero, o que indica que não é possível obter estas cores com os corantes disponíveis. Mesmo assim realizou-se o tingimento destas cores, escolhendo como ponto de partida as receitas iniciais com menor  $dE$  associado.

Tabela 8 - Diferenças de cor estimadas para receitas geradas com o programa DCImatch

Cor	Diferença de cor DCImatch - Padrão			
	$dL$	$dC$	$dH$	$dE$
1110	0.00	0.00	0.00	0.00
2282	-0.12	4.94	2.87	5.04
3597	0.00	0.00	0.00	0.00
4012	-3.28	-5.84	-0.39	6.71
5984	0.00	0.00	0.00	0.00

Após realização de ensaios laboratoriais com as receitas iniciais geradas registaram-se as diferenças de cor entre amostra e padrão (Tabela 9). A partir destes resultados ajustaram-se as percentagens de corante e efetuaram-se os tingimentos em laboratório com as receitas corrigidas. Este processo foi repetido até obter uma diferença global de cor  $dE$  menor ou igual a 0.6, designando a receita final.

Tabela 9 - Diferenças de cor das primeiras receitas e receitas finais para o padrão

Cor	Diferença de cor 1ª Receita - Padrão				Diferença de cor Receita Final - Padrão			
	$dL$	$dC$	$dH$	$dE$	$dL$	$dC$	$dH$	$dE$
1110	-1.60	-0.87	-0.48	1.88	-0.23	-0.40	-0.09	0.47
2282	0.03	-1.50	1.64	2.22	Não foi possível obter $dE \leq 0.6$			
3597	-0.83	-0.15	-0.22	0.87	-0.51	-0.22	-0.09	0.56
4012	-1.67	-2.85	-8.17	8.81	Não foi possível obter $dE \leq 0.6$			
5984	0.21	0.84	0.74	1.14	0.19	0.35	0.24	0.46

No caso das cores vermelho (2282) e verde (4012) o ajuste das receitas não permitiu reduzir  $dE$  para 0.6 ou menos. Analisando as primeiras receitas destas cores (Tabela 9), notou-se que apresentam  $dC$  negativo, ou seja, a cor da amostra está menos saturada do que a cor do padrão. Na Figura 24 ilustra-se a localização dos padrões no espaço reprodutível com a gama de corantes Avitera, verificando-se que as cores 2282 e 4012 se encontram no limite reprodutível, em especial a nível de saturação. Concluiu-se assim que a reprodução destas cores não é possível somente com corantes da gama Avitera SE, dado não ser possível atingir a saturação da cor padrão. Já para as cores 1110, 3597

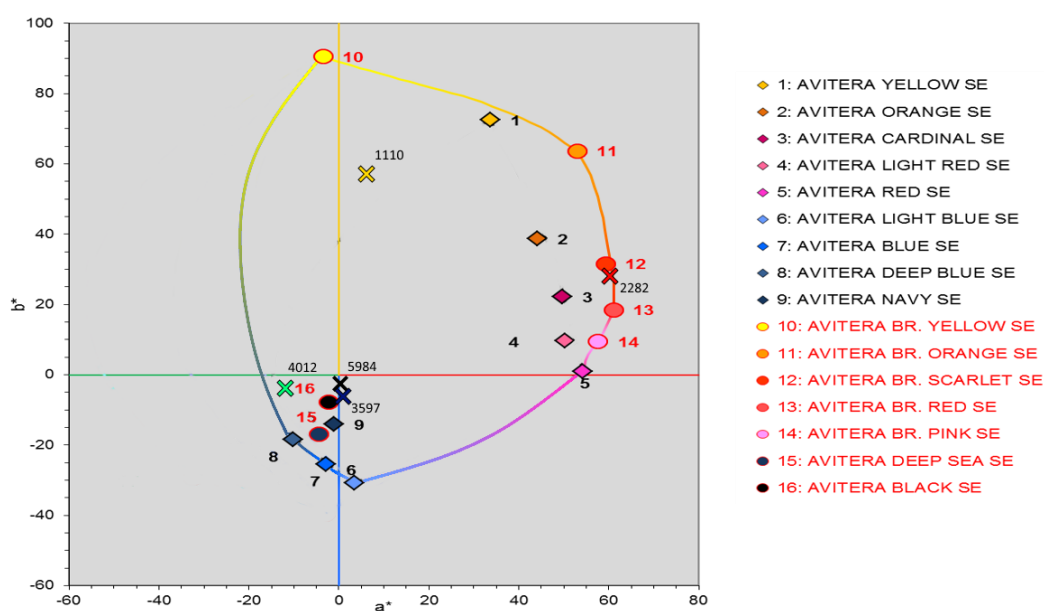


Figura 24 - Gama reprodutível com corantes Avitera e localização das cores da Tabela 7 no plano  $a^*b^*$ . (adaptado de [47])

e 5984 (localizadas bem dentro da gama reprodutível), após várias correções das respectivas quantidades de corante, foi possível obter receitas que permitissem obter cores com  $dE < 0.6$  para o padrão (Tabela 9). As receitas finais destas cores encontram-se na Tabela 10.

Tabela 10 – Receitas finais das cores 1110, 3597 e 5984

Corante	Concentração (% <sub>m/m</sub> )		
	Cor 1110	Cor 3597	Cor 5984
Amarelo Brilhante SE	0.48	-	-
Gold SE	0.09	1.40	0.21
Vermelho SE	-	0.90	0.07
Sky SE	-	4.10	-
Preto SE	-	-	5.10
Aditivo	Concentração (g·dm <sup>-3</sup> )		
	Cor 1110	Cor 3597	Cor 5984
NaCl	40.00	80.00	80.00
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5.00	5.00	5.00
NaOH	0.26	1.30	1.30

## 5.2. Eliminação de manchamento das amostras

Nos primeiros ensaios de tingimento em laboratório deparou-se com constante manchamento das amostras, principalmente visível na cor 1110 (amarelo), dado tratar-se de uma cor clara. De modo a apurar a causa do manchamento, procedeu-se ao tingimento de amostras com a cor 1110 alterando sucessivamente vários procedimentos:

- i) Alteração do substrato, utilizando uma malha de uso corrente na TMG-AT (referência interna PF108). Isto foi feito devido a uma possível contaminação do substrato utilizado, dado tratar-se de uma malha de segunda qualidade já com armazenamento prolongado;
- ii) Alteração do branqueamento, realizando-se ensaios com malha branqueada pelo processo de químico SmartPrep (desenvolvido pela Huntsman), cujo estágio de branqueamento é realizado a 110°C com adição de I-DA, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOH (para controlo de pH) e Clarite 3X (C-3X, para inibir precipitação e cristalização), eliminando-se assim possíveis impurezas do substrato que o branqueamento GPB não foi capaz de remover (visto tratar-se de um processo menos agressivo);

- iii) Alteração da lavagem, realizando-se lavagem em banho maria (num equipamento do tipo Ibelus LabLav), tendo-se previsto uma possível contaminação das amostras durante a lavagem em Linitest, dado esta ser utilizada também para outros fins como branqueamento ótico e testes de solidez;
- iv) Alteração do doseamento do álcali, tendo sido realizado doseamento com uma seringa, considerando-se a hipótese de o manchamento ser resultado de doseamento não uniforme das soluções alcalinas. Os ensaios realizados encontram-se sumariados na Tabela 11.

Tabela 11 - Ensaios realizados no teste ao manchamento. A variável alterada em cada ensaio encontra-se a **negrito**.

Ensaio	Malha	Branqueio	Doseamento	Lavagem	Resultado
1	DF263	GBP	Pipeta	Linitest	Manchado
2	DF263	GBP	Pipeta	Linitest	Manchado
3	DF263	GBP	Pipeta	Linitest	Manchado
4	DF263	GBP	Pipeta	Linitest	Manchado
5	DF263	GBP	Pipeta	Linitest	Manchado
M	<b>PF108</b>	GBP	Pipeta	Linitest	Não manchado
M2	<b>PF108</b>	GBP	Pipeta	Linitest	Não manchado
M3	<b>PF108</b>	GBP	Pipeta	Linitest	Pouco manchado
M4	<b>PF108</b>	GBP	Pipeta	Linitest	Não manchado
Q1	DF263	<b>Químico</b>	Pipeta	Linitest	Manchado
Q2	DF263	<b>Químico</b>	Pipeta	Linitest	Manchado
S1	DF263	GBP	<b>Seringa</b>	Linitest	Manchado
S2	DF263	GBP	<b>Seringa</b>	Linitest	Manchado
A1	DF263	GBP	Pipeta	<b>Banho Maria</b>	Fortemente manchado
A2	DF263	GBP	Pipeta	<b>Banho Maria</b>	Manchado

A análise dos ensaios revelou que a ocorrência de manchamento foi reduzida com a mudança de substrato, não sendo alterada significativamente com as restantes alterações efectuadas. Estes resultados apontam para o substrato como causa do manchamento. Para confirmação foi realizado um teste de hidrofiliidade, que consiste em pingar gotas de água para a superfície de uma amostra de malha branqueada e observar a velocidade da absorção das gotas pela malha. Na Figura 25 mostra-se o teste de hidrofiliidade realizado na malha DF263 utilizada e numa malha SB038 escolhida como comparação por ser uma malha de utilização corrente na TMG-AT. As imagens, tiradas 30 segundos após a pipetagem das gotas, mostram que a água não foi absorvida pela malha DF263, tendo sido completamente absorvidas pela malha SB038 no mesmo intervalo de tempo.

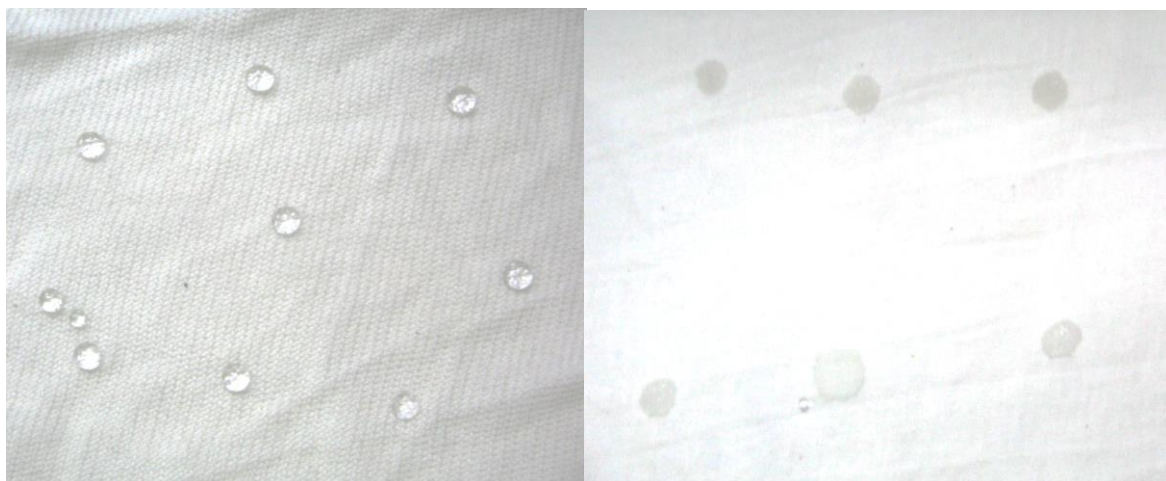


Figura 25 - Testes de hidrofiliidade realizados na malha DF263 (à esquerda) e SB038 (à direita)

Verificou-se, portanto, que a malha utilizada apresentava hidrofiliidade muito reduzida, levando a uma difusão lenta e não uniforme do corante para a fibra, o que origina o manchamento. Para eliminar a ocorrência de manchamento em ensaios seguintes, a malha utilizada foi substituída pela malha de referência SB038, não se observando a ocorrência de manchamento em nenhum ensaio realizado nesta malha.

### 5.3. Análise da reprodutibilidade da cor

A análise de reprodutibilidade da cor visou estudar a sensibilidade dos corantes face a flutuações das variáveis do processo de tingimento. Para tal foram realizados vários ensaios com a receita final de cada cor (ver Tabela 10), medindo-se as coordenadas e diferenças de cor das amostras tingidas. A variação da diferença total de cor entre as amostras e o padrão é ilustrada na Figura 26 (construída a partir dos dados das Tabelas C.30 a C.32, ver Apêndice C.1), onde a cruz representa a média das leituras, a linha horizontal no interior da caixa representa a mediana e os limites da caixa de cor representam os quartis. Os pontos situados fora dos quartis são representados por uma linha (bigode). No caso de existirem pontos que distem mais de 1,5 vezes a distância interquartil do quartil mais próximo (*outliers*), estes são representados por pontos. O limite de aceitação da cor em laboratório ( $dE = 0.6$ ) encontra-se destacado a vermelho. A maioria dos ensaios tem diferença de cor inferior ao limite de aceitação, havendo, no entanto, alguns ensaios cuja diferença para o padrão excede o limite.

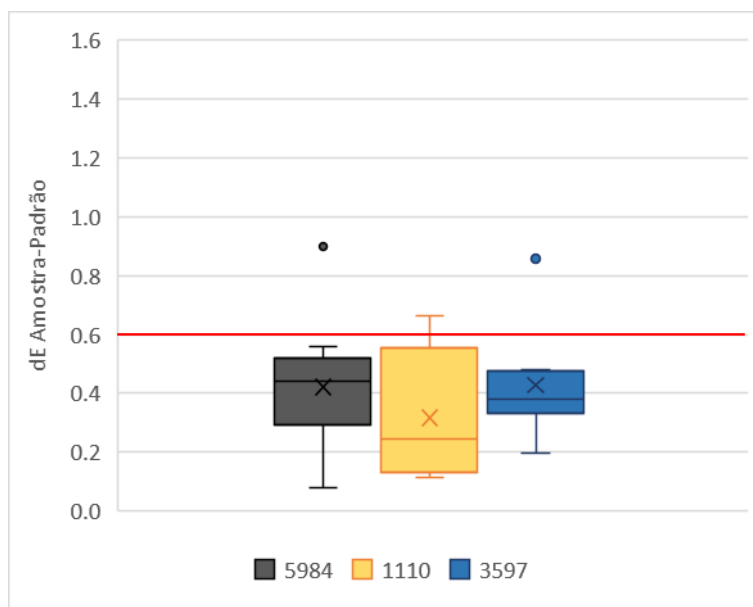


Figura 26 – Variação da diferença total de cor amostra-padrão

A Figura 27 ilustra a variação de cada coordenada de cor relativamente ao padrão. Novamente, as barras vermelhas indicam o limite de aceitação de cor em laboratório. Verificou-se que no caso das cores 3597 e 5984 a principal variação ocorre na coordenada  $L^*$ , ou seja, na intensidade da cor. Esta variação é devida à elevada concentração de corante utilizada. Já na cor 1110, a principal variação ocorre no cromismo. Sendo uma cor clara, esta é mais sensível nesta coordenada, dado que eventuais impurezas do substrato ou contaminações durante o processo sobressaem mais devido à quantidade de corante utilizada ser inferior à das outras receitas.

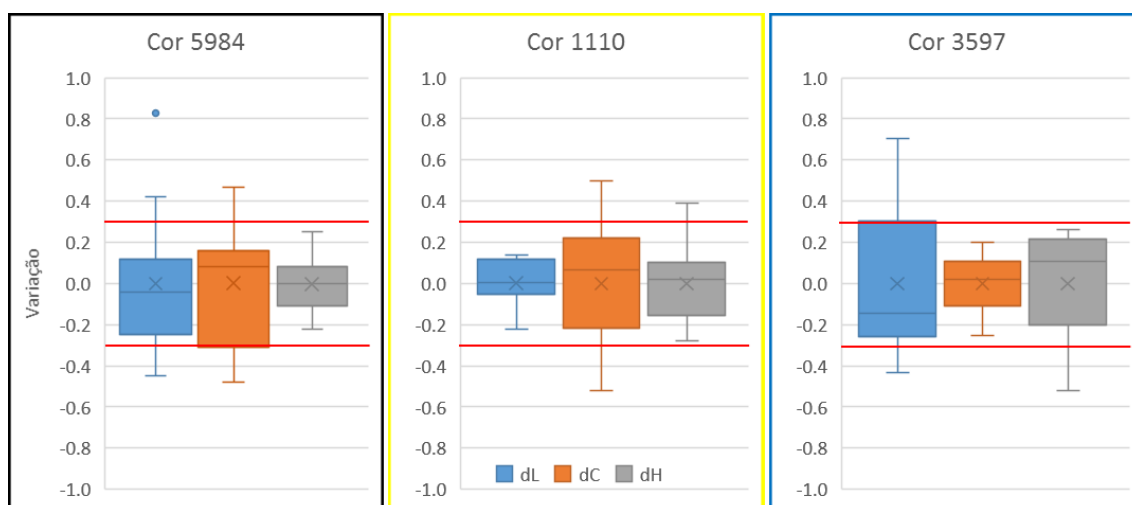


Figura 27 – Variação das diferenças em cada coordenada de cor

#### 5.4. Análise da robustez dos corantes

Procedeu-se à análise de robustez do tingimento, alterando algumas variáveis do processo, nomeadamente: a utilização de auxiliares de tingimento, as concentrações de sal e álcali e a relação de banho, RB.

O tingimento reativo é usualmente realizado sob adição de uma mistura de auxiliares de tingimento (Albatex DS, Albafuid CD e Albaflow JET). Foram realizados ensaios em laboratório sem utilização destes auxiliares, e a reprodutibilidade da cor foi analisada e comparada à reprodutibilidade obtida com a receita normal. Comparando os resultados da Figura 28 (dados nas Tabelas C.33 a C.35 do Apêndice C.2), que ilustra a variação de  $dE$  sem auxiliares em ensaios de laboratório, à Figura 26, verificou-se uma redução na reprodutibilidade das cores 3597 e 5984 e um aumento na reprodutibilidade da cor 1110. A análise às coordenadas em separado, ilustradas nas Figuras D.38 a D.43 (ver Apêndice D), não revelou uma tendência de deslocação das coordenadas, pelo que se concluiu que a utilização de auxiliares de tingimento não provoca alteração da cor. Dado não haver alteração da cor nem aumento significativo da reprodutibilidade, a utilização destes auxiliares foi considerada prescindível em laboratório. No entanto, esta conclusão não pode ser transferida para a escala industrial, já que os auxiliares de tingimento são utilizados para reduzir a ocorrência de defeitos como vincos, quebras e coçados.

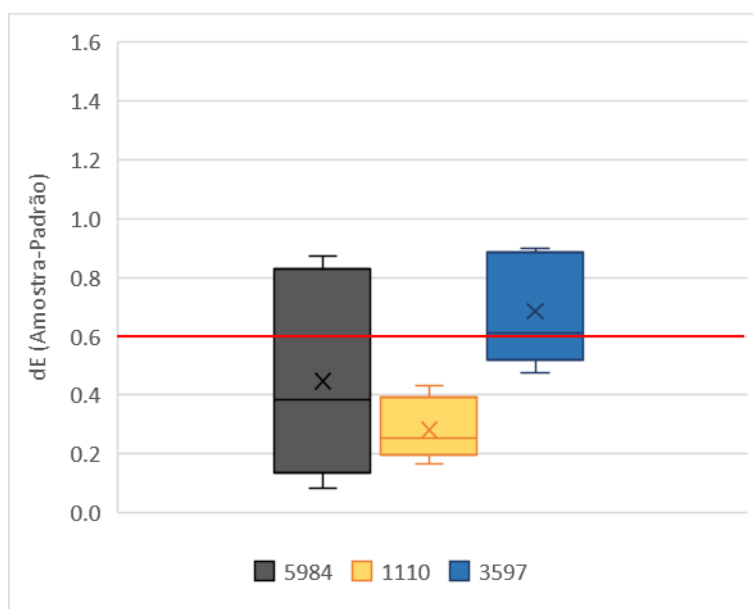


Figura 28 – Variação da diferença de cor amostra-padrão para tingimento sem auxiliares

A análise de robustez à variação da concentração de sal foi realizada efetuando tingimentos em laboratório (receitas da Tabela 10) com alteração da concentração de sal adicionada. Focando na diferença global de cor  $dE$  (Figura 29, dados na Tabela C.36 do Apêndice C.2) e lembrando o limite de aceitação de cor em laboratório ( $dE \leq 0.6$ ), verifica-se sensibilidade dos corantes à concentração de sal. Variações da concentração de sal iguais ou superiores a  $\pm 10\%$  podem originar diferenças de cor que excedem o limite de aceitação.

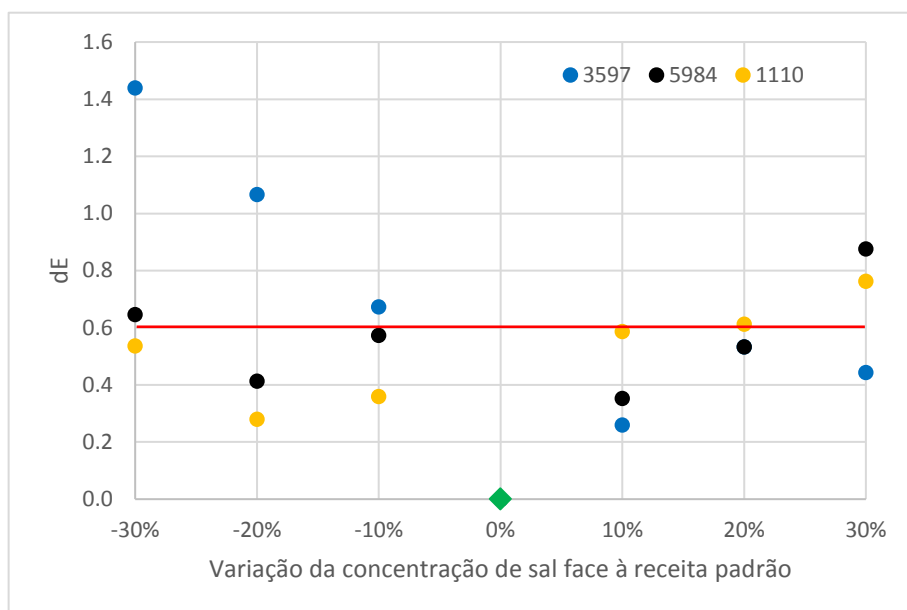


Figura 29 – Efeito da variação da concentração de sal na diferença de cor relativa ao padrão

De acordo com a definição, e dada a natureza da Equação 2 (raiz quadrática),  $dE$  assume apenas valores positivos. Isto dificulta uma análise de tendência da alteração de cor provocada pela variação da concentração de sal. Foram então analisadas as coordenadas de cor em separado para verificar a existência de tendências. Previu-se uma relação negativa entre luminosidade e concentração de sal, ou seja, uma redução da luminosidade (cor mais intensa) quando a concentração de sal é aumentada já que o sal auxilia a migração de corante para a fibra, aumentando a quantidade de corante adsorvido. Esta previsão foi confirmada (Figura 30-b) nas cores escuras, porém verificou-se pouca sensibilidade da cor 1110 nesta coordenada (Figura 30-a). No entanto, esta cor revelou ser particularmente sensível na coordenada  $c^*$ , havendo um aumento de saturação da cor quando se aumentou a concentração de sal (Figura 30-c), sensibilidade que não se verifica nas restantes cores (Figura 30-d). Sendo a cor 1110 uma cor clara e limpa, quanto menos sal é usado, mais sobressaem as impurezas, reduzindo a saturação da cor. De um modo



geral, os resultados obtidos confirmam a tendência verificada na análise de reprodutibilidade (ver discussão na secção 5.3).

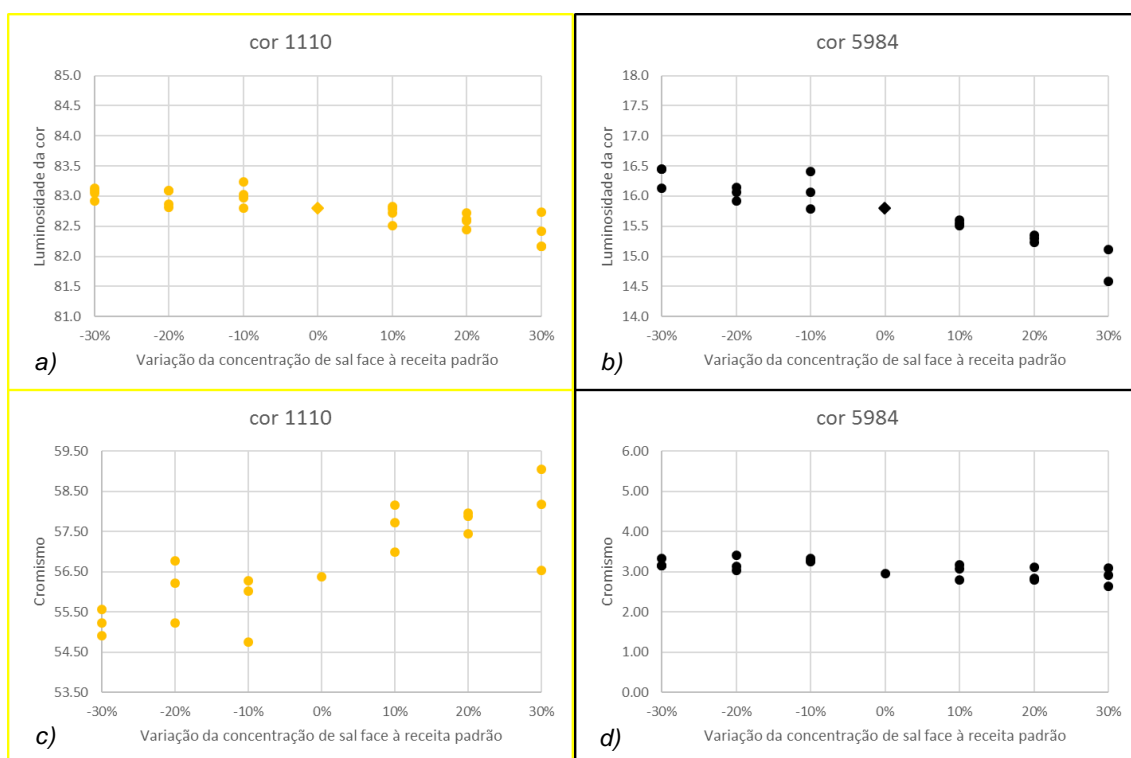


Figura 30 - Variação das coordenadas L\* (em cima) e c\* (em baixo) com a concentração de sal nas cores 1110 (à esquerda) e 5984 (à direita)

Nos ensaios de robustez à variação do álcali foram testadas diferentes quantidades de álcali doseadas, mantendo constantes o momento de doseamento e o tipo de álcali (Figura 13). Com base nos resultados obtidos (Figura 31, a partir dos dados na Tabela C.38 do Apêndice C.2) e a sua comparação com os resultados anteriores (Figura 29) verificou-se que a sensibilidade à variação da quantidade de álcali é menor do que a sua sensibilidade à variação da concentração de sal (robustez superior), havendo aceitação da cor, segundo os limites definidos, mesmo para variações até  $\pm 30\%$ .

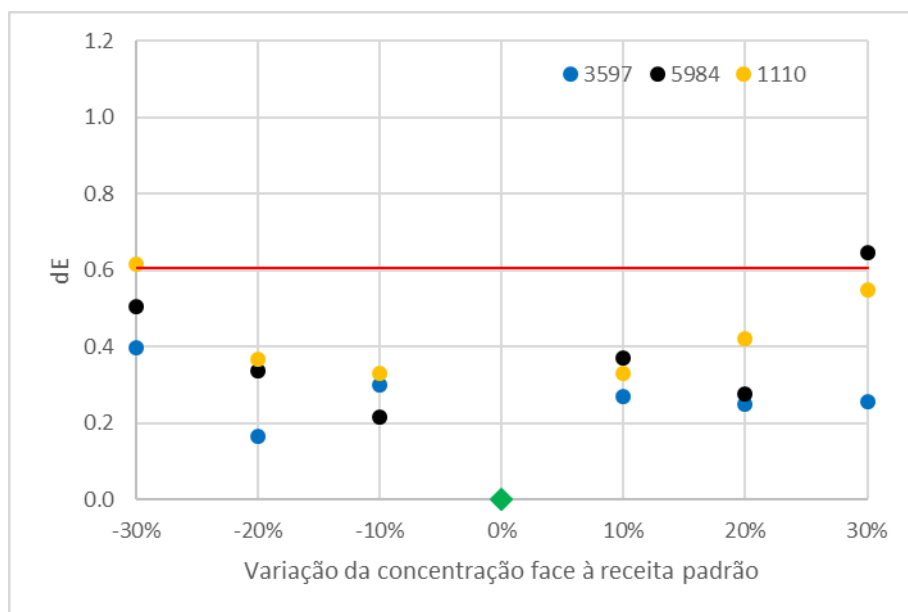


Figura 31 - Efeito da variação da concentração de álcali na diferença de cor relativa ao padrão

A robustez à relação de banho  $RB$  foi somente analisada para valores iguais ou superiores a  $8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , já que na TMG-AT não existem equipamentos com possibilidade para realizar tingimento com  $RB$  inferiores. Os resultados (apresentados na Figura 32 a partir dos dados da Tabela C.37 do Apêndice C.2) mostram que, partindo de uma receita gerada para  $RB = 8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  foram obtidas diferenças de cor aceitáveis até um valor de  $12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , o que corresponde a um aumento de 50% do volume de banho.

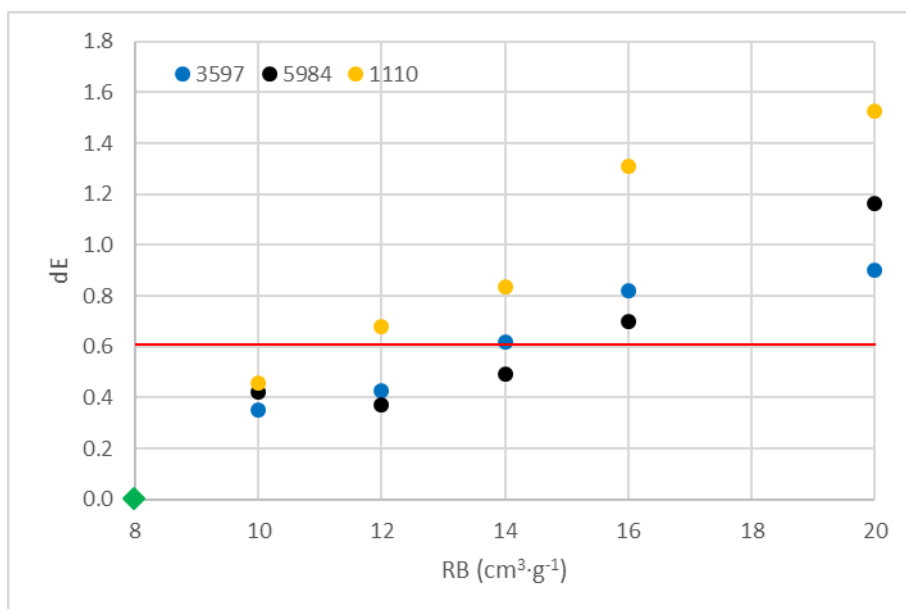


Figura 32 – Efeito da variação da relação de banho na diferença de cor relativa ao padrão

O volume de banho em máquinas de tingimento tem de ser mantido dentro de um intervalo definido, já que volumes inferiores podem levar à cavitação da bomba e volumes superiores inundam a máquina. Pode ser necessário ajustar *RB* para manter o volume de banho dentro dos limites (tendo em conta a quantidade de malha a tingir e os limites de capacidade da máquina de tingimento). A robustez à relação de banho verificada permite ajustar *RB* (dentro dos limites verificados) sem necessidade de alterações da receita de tingimento.

### 5.5. Avaliação da qualidade de tingimento

Foram realizados testes de solidez ao efeito do suor ácido e alcalino, da água, da lavagem e da luz, segundo os métodos descritos na secção 4.4, de modo a averiguar a qualidade do artigo têxtil tingido. Os resultados completos destes testes encontram-se no Apêndice C.3. As indicações do fornecedor quanto ao grau de solidez esperado para cada corante encontram-se na Tabela 12. Como os testes foram realizados a amostras tingidas com misturas de corantes (bi e tricromias), o grau de solidez obtido foi comparado ao corante utilizado com menor grau de solidez (por exemplo, a solidez à luz da cor 1110 foi comparada com a solidez à luz do Amarelo Brilhante SE). Adicionalmente foi feita a comparação ao caderno de encargos da TMG-AT, que exige solidez de grau igual ou superior a 4, excetuando a solidez à luz, onde o grau mínimo exigido é 3/4.

*Tabela 12 – Grau de solidez de cada corante no testemunho de algodão segundo informações do fornecedor [47]*

Solidez indicada para cada corante					
Corante	Luz	Lavagem	Água	Suor Alc.	Suor Ác.
Amarelo Brilhante SE	4/5	5	5	5	5
Gold SE	6/7	5	5	4/5	4/5
Vermelho SE	4	4/5	5	5	5
Sky SE	3-4	4/5	5	5	5
Preto SE	-	5	5	5	5

Os testes de solidez realizados em testemunhos multifibras para amostras de cada cor tingidas com o processo Avitera (descrito na secção 4.2) revelaram que o principal manchamento dos testemunhos multifibras ocorre no algodão, não havendo manchamento significativo das outras fibras. Na Tabela 13 são apresentados os graus de solidez obtidos no testemunho de algodão (Am) e os valores de comparação (Ind) retirados da Tabela 12.

Tabela 13 - Solidez de cada cor no testemunho branco de algodão e valores de comparação. Am – grau medido nas amostras, Ind – grau indicado pelo fornecedor

Cor	Grau de solidez							
	Suor alcalino		Suor ácido		Água		Lavagem	
	Am	Ind	Am	Ind	Am	Ind	Am	Ind
1110	4	4/5	4	4/5	4/5	5	4/5	5
3597	2/3	4/5	2/3	4/5	4	5	4/5	4/5
5984	3	4/5	3/4	4/5	3/4	5	4/5	4/5

Notou-se que os graus de solidez obtidos atingem o grau exigido pelo caderno de encargos (grau 4), excepto na solidez ao suor (ácido e alcalino) nas cores escuras e na solidez à água na cor 5984. No geral, os graus de solidez foram inferiores aos indicados pelo fornecedor, tendo sido obtidos os resultados mais próximos às indicações na solidez à lavagem. Relembrando as quantidades de corante em cada receita (Tabela 10) verificou-se que a cor com menor quantidade de corante utilizada (a cor 1110) apresenta maior grau de solidez. Do mesmo modo, a cor com maior quantidade de corante utilizada (a cor 3597) apresenta menor grau de solidez, tendo sido verificada uma mudança de cor severa (grau 2/3) tanto em solução ácida como em solução alcalina.

De modo a estudar e aumentar o grau de solidez obtido na cor 3597, foram realizados ensaios laboratoriais com alterações ao procedimento de lavagem, nomeadamente aumentando o número de lavagens e a temperatura. Foi também realizado o processo de ensaboamento a 100°C normalmente utilizado no processo Novacron. Este inclui duas etapas a 100°C com adição de A-JET e Toxal CA-ECO (T-CA) na primeira etapa. Adicionalmente foi realizado tingimento com corantes Avitera no programa de temperaturas Novacron (perfil de temperatura na Figura 7), cuja fase de migração é realizada a 80°C (ao invés de 60°C no programa Avitera). Para comparação foi também realizado tingimento com corantes Novacron no seu processo de tingimento habitual. Os resultados dos testes de solidez realizados a estas amostras encontram-se sumarizados na Tabela 14.

Tabela 14 – Graus de solidez da cor 3597 no testemunho branco de algodão para vários processos de lavagem, ensaboamento e tingimento

Procedimento	Grau de solidez			
	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem
Avitera 60°C c/ 3 Lavagens a 60°C	2/3	2/3	4	4/5
Avitera 60°C c/ 4 Lavagens a 60°C	2/3	2/3	4	4/5
Avitera 60°C c/ 4 Lavagens a 70°C	3	3	4	4/5
Avitera 60°C c/ Ensaboamento a 100°C	3	3	4	4/5
Avitera 80°C c/ Ensaboamento a 100°C	3/4	3/4	4	4/5
Novacron 80°C c/ Ensaboamento a 100°C	4	4	4	4

Os resultados confirmaram que o aumento da temperatura e do tempo de lavagem, tal como o aumento da temperatura durante a fase de migração, influenciaram positivamente a solidez das amostras. No entanto, em especial na solidez ao suor ácido e alcalino, os graus obtidos continuam abaixo dos resultados esperados (grau 4/5 segundo o fornecedor e grau 4 segundo o caderno de encargos), e também abaixo da solidez obtida no tingimento da mesma cor com corantes Novacron.

## 6. Tingimento com corantes Avitera SE à escala industrial

Foram realizados ensaios à escala industrial, na secção de produção, de modo a testar a reprodutibilidade das receitas de cores entre ensaios laboratoriais e industriais. Além disso pretendia-se obter dados de consumo de utilidades e produtos químicos para comparação de consumos com o processo atualmente utilizado e realização de uma breve análise económica comparativa.

### 6.1. Análise de tempo de processo e consumo de utilidades

Para cada cor otimizada em laboratório foi realizado um ensaio de tingimento na produção com 15 kg de malha em mini-soft, segundo os procedimentos descritos na secção 4.3. Na Tabela 15 mostra-se os resultados da leitura de cor de amostras destes ensaios. A análise dos resultados permite concluir que foi obtida boa reprodutibilidade entre laboratório e produção, dada a diferença de cor obtida entre amostra e padrão ser inferior a 1.2 nos três casos. Note-se que as cores 3597 e 5984 teriam aprovação mesmo aplicando os limites de aceitação de laboratório ( $dE \leq 0.6$ ). A reprodutibilidade entre laboratório e produção é um fator importante para a minimização de rejeição de cor em primeiras partidas industriais (tingimentos realizados directamente com base em estudos de cor em laboratório).

Tabela 15 - Coordenadas de cor e diferenças de cor amostra-padrão dos ensaios-piloto

	cor 3597			cor 1110			cor 5984		
	L*	c*	h°	L*	c*	h°	L*	c*	h°
Coordenada i	18.78	5.05	272.10	83.79	57.95	85.15	15.96	2.83	287.55
Diferença di	0.35	-0.15	-0.08	0.36	0.58	-0.43	-0.05	-0.14	0.13
dE	0.39			0.81			0.20		

Os consumos de água e energia elétrica, bem como o tempo do processo, foram obtidos a partir do programa OrgaTEX. O consumo de vapor foi calculado pelo método descrito no Apêndice A.2. com base nos perfis de temperatura do processo. Estes resultados estão na Tabela C.43 do Apêndice C.4 e encontram-se ilustrados na Figura 33.

Para efeitos de comparação dos processos foram recolhidos dados de consumo de partidas realizadas na TMG-AT realizadas nos 12 meses anteriores à data da realização do projeto. Saliente-se que os dados foram filtrados, isto é, só foram considerados os processos realizados em máquinas do tipo Thies mini-soft, com tingimento de malha 100% algodão nas três cores estudadas (1110, 3597, 5984) e com um procedimento equivalente (ou seja, com tratamento anti-óleo, branqueamento GPB (ver secção 4.3), tingimento com

corantes Novacron e ensaboamento (cujos perfis se encontram nas Figuras B.35 e B.36, ver Apêndice B.2). Os dados recolhidos encontram-se na Tabela B.26 (ver Apêndice B.2).

Para efeitos de comparação, a Figura 33 ilustra e compara os resultados obtidos nos dois processos. A Figura foi construída a partir dos valores médios do tempo de processo ( $t$ ) e dos consumos de água ( $V_{w/m}$ ), energia elétrica ( $Q_{ee/m}$ ) e vapor ( $Q_{vap/m}$ ) (ver Tabela C.43 do Anexo C.4).

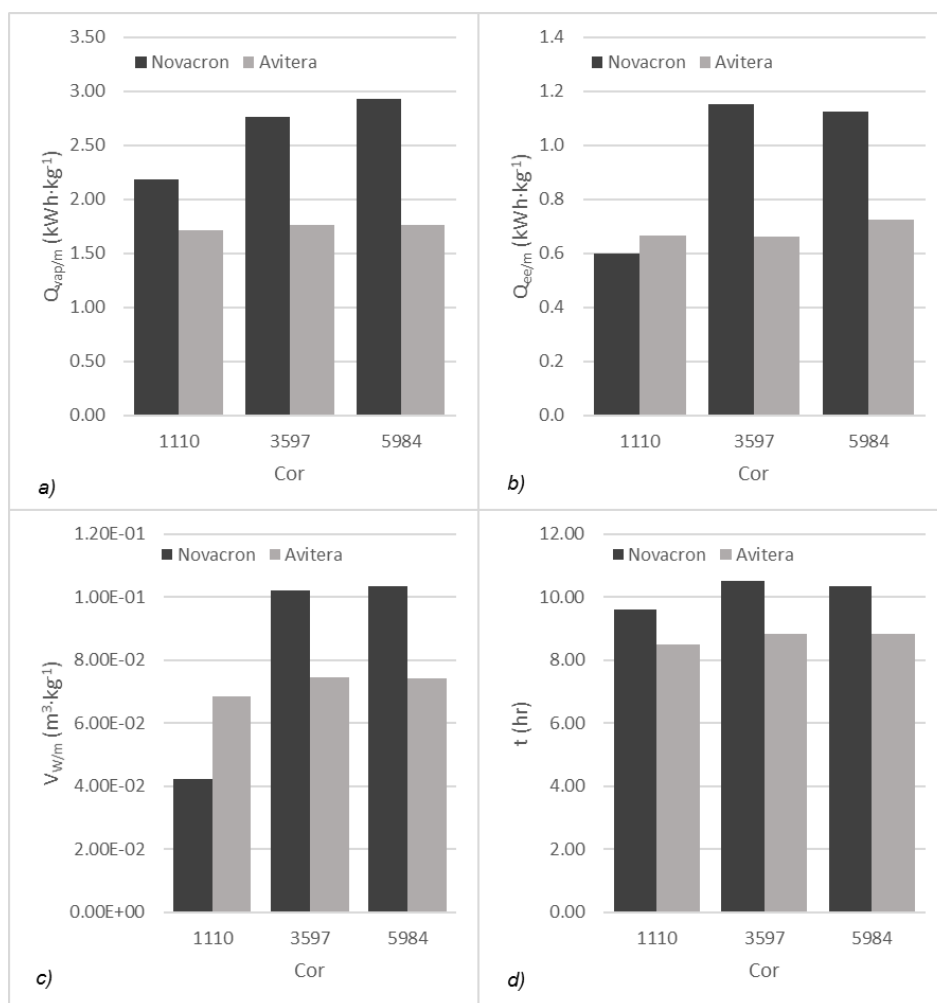


Figura 33 - Comparação dos consumos de vapor (a), energia elétrica (b) e água (c) e dos tempos de processo (d) dos programas Novacron e Avitera

Verifica-se que o consumo de utilidades e o tempo de processo são geralmente inferiores no processo Avitera. A redução do consumo de vapor está associada às temperaturas inferiores no processo Avitera, tanto no tingimento como na lavagem (ver secção 4.3. e Apêndice B.2.). Da mesma forma explica-se a redução do tempo de processo, visto que a duração das fases de aquecimento e arrefecimento é menor do que no processo Novacron. Quanto ao consumo de energia elétrica, maioritariamente associado à movimentação do

sarilho e ao trabalho realizado pela bomba de circulação de banho, há uma redução do tempo de processo reduzindo-se também os tempos de trabalho do sarilho e da bomba, reduzindo assim o consumo de energia. Finalmente, a redução do consumo de água deve-se principalmente à eliminação dos banhos de lavagem e neutralização existentes no processo Novacron (entre tingimento e ensaboamento). No entanto, no caso da cor clara, o maior consumo de água no processo Avitera deve-se ao facto de serem realizadas três lavagens a 60°C, enquanto no processo Novacron se prevê apenas uma etapa de ensaboamento a 100°C.

## 6.2. Avaliação da qualidade de tingimento

Para avaliação da solidez dos artigos tingidos à escala industrial foram retiradas amostras para análise com os procedimentos descritos na secção 4.4. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 16 juntamente com dados dos ensaios laboratoriais discutidos anteriormente (ver secção 5.5). Note-se que a solidez das cores 3597 e 5984 em produção foi comparada com os resultados obtidos em laboratório com quatro lavagens a 60°C, dado ter sido feita uma lavagem adicional destas cores. Os resultados (Tabela 16) mostram que o grau de solidez na produção foi superior nestas cores.

Tabela 16 - Solidez no testemunho branco de algodão de amostras equivalentes do laboratório e da produção

Ensaio	Grau de solidez					
	Cor 5984		Cor 1110		Cor 3597	
	Alcalino	Ácido	Alcalino	Ácido	Alcalino	Ácido
Indicado	4/5		4/5		4/5	
Laboratório	3	3/4	4	4	2/3	2/3
Produção	3/4	4	4	4	3/4	3/4

Analisando o pH da malha no fim do processo de lavagem, verifica-se que a malha tingida em laboratório apresenta pH mais elevado nas três cores (Tabela 17). Esta diferença deve-se ao facto de o procedimento laboratorial não incluir neutralização, podendo existir uma relação entre pH e solidez ao suor, algo que deverá ser sujeito a investigação futura. Outra razão para o aumento de solidez é a melhor agitação de banho e amostra proporcionada pelas máquinas Thies mini-soft (escala industrial) em comparação com a Linitest (laboratório).



Tabela 17 - pH da malha no fim do processo

Cor	5984	1110	3597
Laboratório	8.27	7.42	7.48
Produção	5.12	5.88	5.40

Foi também avaliada a solidez à luz das três cores tingidas para amostras de laboratório e dos ensaios industriais. A Tabela 18 apresenta os resultados obtidos, bem como a solidez indicada pelo fornecedor (ver Tabela 12) e o grau de solidez mínimo requerido pelo caderno de encargos da TMG-AT. Os resultados obtidos mostram o cumprimento do grau mínimo exigido pelo caderno de encargos, embora haja discrepância pontual em relação às indicações do fornecedor. Não foi verificada tendência de melhoria ou piora entre laboratório e produção.

Tabela 18 - Solidez à luz (grau 4) de amostras de laboratório e da produção

Cor	Solidez à luz						Caderno de encargos TMG
	5984		1110		3597		
	Am	Ind	Am	Ind	Am	Ind	
Laboratório	3/4	4	4	4/5	4	3/4	3/4
Produção	4		3/4		4		

### 6.3. Breve análise económica

A partir dos consumos de produtos químicos e utilidades foram calculados os custos processuais pelo método descrito no Apêndice A.3, com base nas receitas de tingimento apresentadas na Tabela 10 (processo Avitera) e nas Tabelas B.27 e B.28 (processo Novacron, ver Apêndice B.2). Os preços dos corantes e demais produtos estão compilados na Tabela B.29 do Apêndice B.2. Na Tabela 19 apresentam-se os custos por quilograma de malha associados a cada componente, bem como o custo total e o tempo de operação.

Tabela 19 - Custos por quilograma de malha tingida e tempos de operação dos processos Novacron e Avitera

Cor	Processo	$C_{vap}$ (€·kg <sup>-1</sup> )	$C_{ee}$ (€·kg <sup>-1</sup> )	$C_w$ (€·kg <sup>-1</sup> )	$C_{pq}$ (€·kg <sup>-1</sup> )	$C_t$ (€·kg <sup>-1</sup> )	t (hr)
1110	Novacron	0.065	0.066	0.030	0.408	0.569	9.60
	Avitera	0.052	0.073	0.048	0.348	0.521	8.50
3597	Novacron	0.083	0.127	0.071	0.737	1.018	10.50
	Avitera	0.053	0.073	0.052	1.470	1.648	8.83
5984	Novacron	0.088	0.124	0.072	0.755	1.039	10.33
	Avitera	0.053	0.080	0.052	0.870	1.055	8.83

Como ilustrado na Figura 34, que mostra o contributo dos vários consumos (produtos químicos, vapor, energia eléctrica e água) no custo do processo, os produtos químicos (incluindo os corantes) são o fator principal sendo responsáveis por aproximadamente três quartos do preço total.

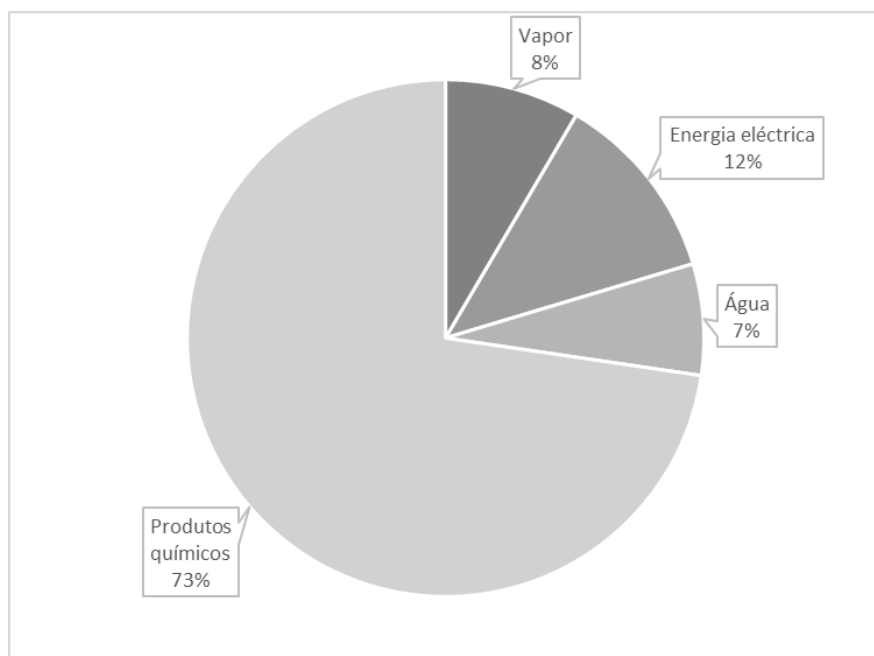


Figura 34 - Peso relativo do custo dos produtos e utilidades no custo total do processo

Na Tabela 20 apresenta-se a comparação dos consumos de produtos químicos e utilidades para os dois processos, expressos na forma:

$$\frac{C_{Avitera} - C_{Novacron}}{C_{Novacron}} \times 100\% \quad (4)$$

Tabela 20 - Variação de custos e tempo de operação entre os processos Novacron e Avitera

Cor	Vapor	Energia	Água	Produtos químicos	Custo total	Tempo
1110	-21%	12%	62%	-15%	-8%	-11%
3597	-36%	-42%	-27%	100%	62%	-16%
5984	-40%	-36%	-28%	15%	1%	-15%

O custo associado aos corantes Avitera é superior ao dos corantes Novacron, resultando em custos superiores dos produtos químicos, excepto para a cor 1110 (devido ao preço elevado do corante Amarelo Brilhante H-4GN utilizado na receita Novacron de comparação). Devido à redução geral do consumo de utilidades e à consequente redução

dos custos associados, verificou-se uma redução do custo total na cor 1110 (cerca de 8%) e uma manutenção do custo da cor 5984. No caso da cor 3597, embora existam reduções significativas nos custos associados às utilidades, o custo total do processo aumenta bastante (cerca de 62%) devido ao aumento acentuado do custo dos produtos químicos associado à quantidade elevada de corante (mais de 6%, ver Tabela 10) utilizado no tingimento desta cor com corantes Avitera.

Com base nos resultados dos tempos de processo foi realizada uma previsão de produtividade, considerando vários cenários de substituição (entre 25% e 100%) do processo atual Novacron pelo processo Avitera SE no tingimento de malhas 100% algodão. Com base nos dados da produção da secção de tingimento de malhas referente ao ano 2016 e mantendo a taxa de ocupação das máquinas constante, foi calculado o aumento de produção em termos de massa de malha tingida, por ano, e o aumento percentual do tingimento de artigos 100% algodão e do tingimento total realizado na secção de malhas (Tabela 21). O cálculo encontra-se detalhado no Apêndice A.4.

*Tabela 21 - Aumento da produtividade substituindo o processo actual de tingimento de malhas 100% algodão pelo processo Avitera*

		Percentagem de tingimento com Avitera			
		25%	50%	75%	100%
Aumento	$P_m$ (kg·ano <sup>-1</sup> )	7220	14981	23348	32394
	$P_{100\%CO}$ (% <sub>m/m</sub> )	4%	8%	12%	16%
	$P_{total}$ (% <sub>m/m</sub> )	3%	7%	11%	15%

Verificou-se que, para uma substituição de 25% dos artigos tingidos, a redução do tempo de processo provoca um aumento de produtividade de 4% (3% no total dos processos de tingimento de malha realizados na TMG-AT), o que corresponde a 7 toneladas de malha adicional tingida por ano, podendo ser elevado a 32 toneladas (16%) no caso extremo de substituição completa do processo Novacron pelo processo Avitera, indicado um impacto económico significativo.

## 7. Conclusões e sugestões de trabalho futuro

O estudo realizado permitiu aumentar o conhecimento sobre o desempenho da nova gama de corantes Avitera SE, validar o processo de tingimento realizado tanto à escala laboratorial como à escala industrial e avaliar os impactos ambientais e económicos da sua utilização na TMG-AT.

O estudo realizado revelou reprodutibilidade razoável entre ensaios de laboratório e boa reprodutibilidade entre laboratório e produção, sendo este um fator importante para aprovação da cor na primeira partida de produção. Foi verificada sensibilidade dos corantes face a variações na composição da receita de tingimento, nomeadamente na concentração de sal. No entanto, notou-se boa robustez face a variações da relação de banho, da concentração de álcali e de auxiliares de tingimento. A solidez à luz, à água, à lavagem e à perspiração (ácida e alcalina) foi geralmente inferior às indicações do fornecedor. Contudo, os graus de solidez verificados obtiveram aprovação face ao caderno de encargos da TMG-AT. A exceção foi o azul 3597, cuja solidez à perspiração ácida e alcalina (grau 3/4) foi inferior ao grau mínimo pretendido (grau 4), devido à elevada quantidade de corante utilizada na receita desta cor.

A realização de ensaios à escala industrial permitiu verificar uma redução geral do consumo de utilidades, principalmente acentuada nas cores escuras. Estimam-se reduções de consumo de vapor e energia elétrica até 40% e do consumo de água em 30% em comparação com o processo atual. Embora o custo associado aos corantes Avitera seja superior, o custo do processo foi mantido no caso da cor 5984 e reduzido em 8% no caso da cor 1110. O aumento do custo da cor 3597 deve-se à elevada quantidade de corante utilizada.

A redução geral do tempo de processo verificada permite um aumento da produtividade no tingimento de malhas da TMG-AT. Efetuando uma simulação da substituição (parcial ou total) do processo Novacron pelo processo Avitera no tingimento de artigos 100% algodão, com taxa de ocupação das máquinas constante, obteve-se um aumento de até 16% neste tipo de artigos e 15% no total da secção de tingimento de malhas, correspondendo a um aumento potencial de 32 toneladas de malha tingida por ano.

Como trabalho futuro aconselha-se o estudo da cor 3597 com uma tricromia diferente de corantes Avitera SE, reduzindo a quantidade total de corante de modo a aumentar o grau de solidez e reduzir o custo associado à produção desta cor. A gama de corantes Avitera SE apresenta dificuldade em tingir cores com cromismo elevado, podendo ser necessário realizar combinações com outras gamas de corantes. Sugere-se, portanto, o estudo do comportamento desta gama quando combinada com corantes da gama Novacron. Por fim, aconselha-se o estudo da reprodutibilidade entre partidas de produção e a consequente implementação do processo Avitera na produção industrial, acompanhada da devida monitorização e avaliação de resultados.

## Bibliografia

- [1] J. Costa, *A ITV Portuguesa*, Associação de Têxtil e Vestuário de Portugal, Vila Nova de Famalicão, 2013. [Online]. Available: [http://formacao.aeportugal.pt/docs/aep-formacao-documentos/ppii\\_apresenta%C3%A7%C3%A3o-jo%C3%A3o-costa.pdf?sfvrsn=2](http://formacao.aeportugal.pt/docs/aep-formacao-documentos/ppii_apresenta%C3%A7%C3%A3o-jo%C3%A3o-costa.pdf?sfvrsn=2). [Accessed: 26-Jun-2017].
- [2] M. Araújo and E. M. M. e Castro, *Manual de Engenharia Têxtil - Vol. II*. Coimbra: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [3] *Indústria Têxtil e do Vestuário - Roadmap para a Inovação 2012>>2020*, Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal, Vila Nova de Famalicão, 2013. . [Online]. Available: <http://www.citeve.pt>. [Accessed: 16-Jun-2017].
- [4] M. Cardoso, *Os têxteis que estão a mudar o mundo*, Exame, Lisboa, 27-Aug-2015. [Online]. Available: <http://expresso.sapo.pt/economia/exame/2015-08-27-Os-texteis-que-estao-a-mudar-o-mundo>. [Accessed: 22-Jun-2017].
- [5] A. M. Venda, *Grupo TMG: A aposta permanente na inovação*, Espaço, vol. 9, pp. 6–9, Feb-2013. [Online]. Available: <http://expresso.sapo.pt/economia/exame/2015-08-27-Os-texteis-que-estao-a-mudar-o-mundo>. [Accessed: 22-Jun-2017].
- [6] D. Petrulis, *The influence of fabric construction and fibre type on textile durability in Understanding and Improving the Durability of Textiles*, 1st ed., P. A. Annis, Ed. Cambridge: Woodhead Pub, 2012, ch.1, pp.3-30. [Online]. Available: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978085709087450010X>. [Consult. 27-Feb-2017]. ISBN 9780857090874.
- [7] S. Adanur, *Wellington Sears handbook of industrial textiles*. Lancaster, PA: Technomic Pub, 1995. ISBN 1566763401.
- [8] O. Möhlmann, *Baumwolle - Historie, Eigenschaften und Verarbeitung*. München: GRIN Verlag, 2002. [Online]. Available: [https://books.google.pt/books?id=ovFPQ1bg0CYC&dq=baumwolle&hl=pt-PT&source=gbs\\_navlinks\\_s](https://books.google.pt/books?id=ovFPQ1bg0CYC&dq=baumwolle&hl=pt-PT&source=gbs_navlinks_s). [Accessed 28-Feb-2017] ISBN 9783638136723

- [9] C. R. Benedict, R. J. Kohel and H. L. Lewis, *Cotton Fibre Quality in Cotton : origin, history, technology, and production*, C. W. Smith and J. T. Cothren, Ed. Hoboken, NJ: Wiley, 1999, ch.2.3, pp.269-288. ISBN 0471180459
- [10] M. A. Wilding, *Introduction: The structure of fibres in Chemistry of the Textiles Industry*, C. M. Carr, Ed. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995, ch.1, pp.1-45 ISBN 9789401042642
- [11] T. P. Nevell, *Cellulose - structure, properties and behaviour in the dyeing process in Cellulosics Dyeing*. J. Shore, Ed. Bradford: Society of Dyers and Colourists, 1995, ch.1, pp.1-48. ISBN 9780901956682
- [12] W. Morton and J. Hearle, *An Introduction to Fibre Structure. Physical Properties of Textile Structures*, 1st ed. London: The Textile Institute, Heinemann, 1975.
- [13] P. F. Harmsen, W. J. Huijgen, L. M. B. Lopez, and R. R. Bakker, *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass*, Wageningen: Energy research Centre of the Netherlands, 2010. [Online]. Available: [https://www.researchgate.net/publication/254853217\\_Literature\\_Review\\_of\\_Physical\\_and\\_Chemical\\_Pretreatment\\_Processes\\_for\\_Lignocellulosic\\_Biomass](https://www.researchgate.net/publication/254853217_Literature_Review_of_Physical_and_Chemical_Pretreatment_Processes_for_Lignocellulosic_Biomass) [Accessed 26-Jun-2017].
- [14] A. Schenek, *Lexikon Garne und Zwirne. Eigenschaften und Herstellung textiler Fäden*. Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag, 2006. [Online]. Available: <https://www.tib.eu/en/search/id/tema%3ATEMA20060306978/Lexikon-Garne-und-Zwirne-Eigenschaften-und-Herstellung/> [Accessed 10-Jul-2017] ISBN 9783871508103
- [15] M. Pinto da Costa, *Glossário de termos têxteis e afins*, Revista da Faculdade de Letras - Série I, vol. III, no. 8, pp. 137–161, Ciências e Técnicas do Património, Porto, 2004
- [16] W. W. Müller and F. Saathoff, *Geosynthetics in geoenvironmental engineering*, Sci. Technol. Adv. Mater., vol. 16, no. 3, p. 34605, Jun. 2015.
- [17] T. M. Deaton, *Bedspreads to Broadloom: The Story of the Tufted Carpet Industry*. Tapestry Press, 1993.

- [18] D. Savant, R. Abdulrahman, and D. Ranade, *Anaerobic degradation of adsorbable organic halides (AOX) from pulp and paper industry wastewater*, *Bioresour. Technol.*, vol. 97, no. 9, pp. 1092–1104, Jun. 2006.
- [19] M.-Y. Yang, J. Liu, Y.-Q. Zhang, C. Chen, K. Wang, C. Peng, and J.-J. Long, *Rope dyeing of fabric in supercritical carbon dioxide for commercial purposes*, *Color. Technol.*, vol. 130, no. 2, pp. 102–111, Apr. 2014.
- [20] S. Xu, J. Chen, B. Wang, and Y. Yang, *An environmentally responsible polyester dyeing technology using liquid paraffin*, *J. Clean. Prod.*, vol. 112, pp. 987–994, Jan. 2016.
- [21] European Environment Agency, *Testing the Concepts - Examples from the Paper, Textile and Surface Treatment Industry*, 2016. [Online]. Available: <https://www.eea.europa.eu/publications/TEC01/6.html>. [Accessed: 06-Jun-2017].
- [22] N. N. Mahapatra, *Textile dyes*. New Delhi: Woodhead Pub, 2016. ISBN 9385059602
- [23] T. C. Patton, *Pigment Handbook: Properties and economics*, vol. 1. Wiley, 1973. ISBN 0471671231.
- [24] Society of Dyers and Colourists, *Colour Index*. [Online]. Available: <https://colour-index.com/about>. [Accessed: 11-Jul-2017].
- [25] *CICN Groups & Sub-groups | Colour Index*. [Online]. Available: <https://colour-index.com/cicn-groups-sub-groups>. [Accessed: 27-Feb-2017].
- [26] J. Duval, V. Pecher, M. Poujol, and E. Lesellier, *Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review*, *Ind. Crops Prod.*, vol. 94, pp. 812–833, Dec. 2016.
- [27] R. Murdey, N. Sato, and M. Bouvet, *Frontier Electronic Structures in Fluorinated Copper Phthalocyanine Thin Films Studied Using Ultraviolet and Inverse Photoemission Spectroscopies*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 455, no. 1, pp. 211–218, Oct. 2006.
- [28] H. Panda, *A Concise Guide on Textile Dyes, Pigments and Dye Intermediates with Textile Printing Technology*. Delhi: NCPS, 2013. ISBN 9381039208



- [29] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, and A. McNaught, Eds., *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. Research Triangle Park, NC: IUPAC, 2009. [Online]. Available: <https://goldbook.iupac.org>. [Accessed: 28-Mar-2017]. ISBN 0967855098. ISBN 0967855098.
- [30] A. K. R. Choudhury, *Textile preparation and dyeing*. Enfield, NH: Science Publishers, 2006. ISBN 1578084040.
- [31] E. Siegel, *Reactive Dyes: Reactive Groups in The chemistry of synthetic dyes*, Vol. VI, K. Venkataraman, Ed. Poona: Academic Press, 1972, ch.1, pp.1-210. ISBN 032314859X.
- [32] L. F. M. Ismail, H. B. Sallam, S. A. Abo Farha, A. M. Gamal, and G. E. A. Mahmoud, "Adsorption behaviour of direct yellow 50 onto cotton fiber: Equilibrium, kinetic and thermodynamic profile," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 131, pp. 657–666, Oct. 2014.
- [33] Y. Guan, Q. Zheng, Y. Mao, M. Gui, and H. Fu, *Application of polycarboxylic acid sodium salt in the dyeing of cotton fabric with reactive dyes*, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 105, no. 2, pp. 726–732, Jul. 2007.
- [34] M. Montazer, R. M. A. Malek, and A. Rahimi, *Salt free reactive dyeing of cationized cotton*, *Fibers Polym.*, vol. 8, no. 6, pp. 608–612, Dec. 2007.
- [35] L. Wang, W. Ma, S. Zhang, X. Teng, and J. Yang, *Preparation of cationic cotton with two-bath pad-bake process and its application in salt-free dyeing*, *Carbohydr. Polym.*, vol. 78, no. 3, pp. 602–608, Oct. 2009.
- [36] D. Hinks, S. Burkinshaw, D. Lewis, and H. Renfrew, *Cationic Fiber Reactive Dyes for Cellulosic Fibers.*, *AATCC Rev.*, vol. 1, no. 5, pp. 43–46, 2001.
- [37] P. S. Vankar, R. Shanker, and A. Verma, *Enzymatic natural dyeing of cotton and silk fabrics without metal mordants*, *J. Clean. Prod.*, vol. 15, no. 15, pp. 1441–1450, Oct. 2007.
- [38] Z. Khatri, M. Hanif Memon, A. Khatri, and A. Tanwari, *Cold Pad-Batch dyeing method for cotton fabric dyeing with reactive dyes using ultrasonic energy*, *Ultrason. - Sonochemistry*, vol. 18, pp. 1301–1307, 2011.

- [39] K. A. Thakore, *Ultrasound Treatment in Exhaust and Pad-Batch Dyeing.*, AATCC Rev., vol. 11, no. 4, pp. 66–74, 2011.
- [40] K. Xie, F. Cheng, W. Zhao, and L. Xu, *Micelle dyeing with low liquor ratio for reactive dyes using dialkyl maleic acid ester surfactants*, J. Clean. Prod., vol. 19, pp. 332–336, 2011.
- [41] *A Guide to Understanding Color Communication*, X-Rite, 2007.
- [42] *Understanding the CIE L\*a\*b\* Color Space*, Konica Minolta. [Online]. Available: <http://sensing.konicaminolta.us/2015/03/understanding-the-cie-lch-color-space/>. [Accessed: 28-Mar-2017].
- [43] AATCC, *Color Technology in the textile industry*, 2nd ed. Durham, NC: AATCC, 1997.
- [44] Hunter Lab, *Insight on Color: CMC*, Reston, VA, 2008.
- [45] G. Janin, J. Gonzalez, R. Ananías, B. Charrier, G. Fernandes Da Silva, and A. Dilem, *Aesthetic Appreciation of Wood Colour and Patterns by Colorimetry. Part 1. Colorimetry Theory for the CIELab System*, Maderas. Cienc. y Tecnol., vol. 3, no. 1–2, pp. 3–13, 2001.
- [46] *mini-soft - Kleinstproduktionsanlage zur Textilveredlung*, Thies GmbH & Co. KG. [Online]. Available: <http://www.thiestextilmaschinen.de/37/Textilmaschinen/Stueckveredlung/mini-soft.htm>. [Accessed: 14-Jun-2017].
- [47] Huntsman Textile Effects, *AVITERA SE Dyes*. Huntsman Corporation, 2016.

## Apêndices

### A. Metodologias e exemplos de cálculo

#### A.1. Método CMC para cálculo de diferenças de cor

Partindo das coordenadas de cor da amostra  $(L^*, c^*, h^\circ)_{Am}$  e do padrão  $(L^*, c^*, h^\circ)_{Pad}$  são calculadas as diferenças lineares em cada coordenada  $\Delta L = L^*_{Am} - L^*_{Pad}$ ,  $\Delta C = c^*_{Am} - c^*_{Pad}$  e  $\Delta H = h^\circ_{Am} - h^\circ_{Pad}$ . De modo a atribuir diferentes pesos a cada amostra consoante o tipo de aplicação e da localização da cor pretendida no espectro são definidas as constantes  $l$  e  $c$  e as funções  $S_L$ ,  $S_C$  e  $S_H$  [44].

$$S_L = \begin{cases} 0.511, & L^*_{pad} \leq 16 \\ a_L \times L^*_{pad} / (1 + b_L \times L^*_{pad}), & L^*_{pad} > 16 \end{cases} \quad (5)$$

$$S_C = a_C \times c^*_{pad} / (1 + b_C \times c^*_{pad}) + 10 \times a_C \quad (6)$$

$$S_H = S_C(F \times T + 1 - F) \quad (7)$$

Com  $a_L = 0.040975$ ,  $b_L = 0.01765$ ,  $a_C = 0.0638$ ,  $b_C = 0.0131$  e

$$F = \sqrt{c^{*4}_{pad} / (c^{*4}_{pad} + 1900)} \quad (8)$$

$$T = a_T + |b_T \times \cos(c_T + h^\circ_{pad})| \quad (9)$$

$$(a, b, c)_T = \begin{cases} (0.36, 0.4, 35), & h^\circ_{pad} \leq 164 \vee h^\circ_{pad} \geq 345 \\ (0.56, 0.2, 168), & 164 < h^\circ_{pad} < 345 \end{cases} \quad (10)$$

As diferenças corrigidas são obtidas pelas Equações 3 (a, b, c)  $dL = \frac{\Delta L}{l S_L}$ ,  $dC = \frac{\Delta C}{c S_C}$  e  $dH = \frac{\Delta H}{S_H}$  (ver secção 3.3) a partir das diferenças lineares, sendo  $l = 2$  e  $c = 1$  (para a tinturaria têxtil). A diferença global da cor é obtida pela Equação 2 ( $dE = \sqrt{dL^2 + dC^2 + dH^2}$ ), a partir das diferenças corrigidas das três coordenadas.

## A.2. Cálculo do consumo de vapor

Para o cálculo do consumo de vapor foi considerado que o vapor foi somente utilizado para aquecimento do banho, ou seja, que em patamares de temperatura constante não havia perda de energia e consequentemente não haveria consumo de vapor.

A energia necessária para aquecimento do banho,  $Q_{vap,i}$ , por uma diferença de temperatura  $\Delta T$  é dado pela Equação 11, onde  $V_b$  é o volume de banho,  $C_p$  é a capacidade calorífica do banho e  $\rho$  é a densidade do banho

$$Q_{vap,i} = m_b C_p \Delta T = \rho V_b C_p \Delta T \quad (11)$$

Substituindo a Equação 1:

$$Q_{vap,i} = \rho m_m RB C_p \Delta T \quad (12)$$

A energia total necessária corresponde ao somatório da energia necessária em cada subida de temperatura. Sendo a relação de banho constante ao longo do processo:

$$Q_{vap} = \sum Q_{vap,i} = \sum \rho m_m RB C_p \Delta T_i = \rho m_m RB C_p \sum \Delta T_i \quad (13)$$

Tomando como exemplo 11kg de malha em relação de banho 10  $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$  sujeitos a um processo composto por tratamento anti-óleo, branqueamento GPB, tingimento Novacron e lavagem de cores escuras. Foi considerada a capacidade calorífica da água  $C_p = 4.18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$  e a densidade da água  $\rho = 1 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Foram calculadas as diferenças de temperatura em cada etapa (anti-óleo (AO), GPB, tingimento (TI) e lavagem (L)), a partir dos respectivos perfis de temperatura (Figuras 17, 18, B.35 e B.36).

$$\sum \Delta T_{i,AO} = (40 - 35) + (95 - 35) + (95 - 55) = 105 ^\circ\text{C}$$

$$\sum \Delta T_{i,GPB} = (65 - 35) + (50 - 35) = 45 ^\circ\text{C}$$

$$\sum \Delta T_{i,TI} = (60 - 55) + (80 - 60) + (50 - 35) = 40 ^\circ\text{C}$$

$$\sum \Delta T_{i,L} = (100 - 55) + (100 - 55) = 90 ^\circ\text{C}$$

$$\sum \Delta T_i = \sum \Delta T_{i,AO} + \sum \Delta T_{i,GPB} + \sum \Delta T_{i,TI} + \sum \Delta T_{i,L} = 105 + 45 + 40 + 90 = 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

Por fim, foi calculada a energia necessária pela Equação 13.

$$Q_{vap} = \rho m_m RB C_p \sum \Delta T_i = 1 \times 11 \times 10 \times 4.18 \times 280 = 129 \times 10^3 \text{ kJ} = 35.8 \text{ kWh}$$

### A.3. Cálculo dos custos de processo

O custo de cada processo é composto pelos custos das utilidades (água ( $W$ ), vapor ( $vap$ ) e energia eléctrica ( $ee$ )) e pelo custo dos produtos químicos utilizados ( $pq$ ). Na TMG existem águas de processo a três temperaturas. No entanto, o aquecimento da água é realizado por reaproveitamento de energia e considera-se não haver custos adicionais associados. Assim sendo, em termos económicos, os três tipos de água foram contabilizados sob o mesmo preço por unidade. Este preço  $P_W$  compreende os custos de captação, tratamento inicial e tratamento de efluente. Os preços das utilidades encontram-se na Tabela A.22.

Tabela A.22 - Preços das utilidades

Preços de utilidades		
$P_w$	0.70	€·m <sup>-3</sup>
$P_{ee}$	0.11	€·kWh
$P_{vap}$	0.030	€·kWh

O custo total  $C_T$  de um processo corresponde à soma dos custos dos recursos utilizados, sendo estes os custos associados ao consumo de vapor ( $C_{vap}$ ), ao consumo de energia eléctrica ( $C_{ee}$ ), ao consumo de água ( $C_W$ ) e ao consumo de corantes, aditivos e demais produtos químicos ( $C_{pq}$ ). Não foram considerados os custos de mão de obra e o custo associado ao tempo de ocupação de máquina.

$$C_T = C_{vap} + C_{ee} + C_W + C_{pq} \quad (14)$$

Onde

$$C_{vap} = P_{vap} \times Q_{vap} \quad (15)$$

$$C_{ee} = P_{ee} \times Q_{ee} \quad (16)$$

$$C_W = P_W \times V_W \quad (17)$$

O custo dos produtos químicos é igual à soma dos custos de cada produto químico. Este é igual à multiplicação do seu preço por unidade mássica pela massa utilizada.

$$C_{pq} = \sum_i C_{pq,i} = \sum_i P_{pq,i} \times m_{pq,i} \quad (18)$$

No caso dos corantes, a concentração  $c_{cor,i}$  encontra-se expressa em percentagem mássica. Logo, a massa de corante foi obtida da seguinte forma:

$$m_{cor,i} = c_{cor,i} \times m_m \quad (19)$$

No caso dos restantes produtos químicos, a concentração é expressa em  $g \cdot dm_{banho}^{-3}$ . Logo a massa de produto químico foi obtida da seguinte forma:

$$m_{pq,i} = c_{pq,i} (kg \cdot dm^{-3}) \times V_b = \frac{c_{pq,i} (g \cdot dm^{-3})}{1000} \times V_b = \frac{c_{pq,i} (g \cdot dm^{-3})}{1000} \times m_m \times RB \quad (20)$$

O programa OrgaTEX permitiu obter os consumos de água e energia elétrica do processo todo. Analogamente, pelo método do Apêndice A.2 foi obtido o consumo de vapor do processo todo. Por substituição obtém-se:

$$C_T = P_{vap} Q_{vap} + P_{ee} Q_{ee} + P_W V_W + \sum_i P_{pq,i} \times m_{pq,i} \quad (21)$$

Para melhor comparação de processos calculou-se o custo por quilograma de malha tratada.

$$C_t = C_T / m_m \quad (22)$$

Tomou-se como exemplo o lote 48495, cujos consumos, concentrações de aditivos e percentagens de corantes estão nas Tabelas B.26, B.27 e B.28 do Apêndice B.2. As quantidades de água e de energia elétrica necessárias foram obtidas com o programa OrgaTEX, a quantidade de energia necessária por vapor foi calculada pelo método descrito no Apêndice A.2.

Obteve-se  $Q_{ee} = 18 kWh$ ,  $V_W = 1525 L = 1.525 m^3$  e  $Q_{vap} = 59.82 kWh$ .

Os preços de corantes e demais produtos químicos utilizados estão listados na Tabela B.29 no Apêndice B.2. Pelas Equações 18 e 19:

$$C_{S-G} = P_{S-G} \times m_{S-G} = P_{S-G} \times c_{S-G} \times m_m = 9.45 \times \frac{1.20}{100} \times 23 = 2.61 \text{ €}$$

Analogamente,  $C_{S-R} = 6.09$  €. Pelas Equações 18 e 20:

$$C_{I-CS} = P_{I-CS} \times \frac{C_{I-CS}}{1000} \times m_m \times RB = 1.50 \times \frac{3.00}{1000} \times 23 \times 8 = 0.83 \text{ €}$$

Analogamente,  $C_{U-PRE} = 1.61$  €,  $C_{NaOH} = 0.23$  €,  $C_{I-DA} = 0.49$  €,  $C_{I-LTA} = 0.58$  €,  $C_{H_2O_2} = 0.14$  €,  $C_{I-LTE} = 0.21$  €,  $C_{I-CAT} = 0.14$  €,  $C_{A-DS} = 0.51$  €,  $C_{A-CD} = 0.22$  €,  $C_{A-JET} = 0.75$  €,  $C_{NaCl} = 2.39$  €,  $C_{Na_2CO_3} = 0.32$  €,  $C_{CH_3COOH} = 0.15$  €,  $C_{T-CA} = 0.12$  €.

$$C_{pq} = \sum_i C_{pq,i} = 2.61 + 0.83 + 1.61 + 0.23 + 0.49 + 0.58 + 0.14 + 0.21 + 0.14 + 0.51 + 0.22 + 0.75 + 2.39 + 0.32 + 0.15 + 0.12 = 17.39 \text{ €}$$

$$C_T = P_{vap} Q_{vap} + P_{ee} Q_{ee} + P_W V_W + C_{pq} = 0.030 \times 59.82 + 0.11 \times 18 + 0.70 \times 1.525 + 17.39 = 1.79 + 1.98 + 1.07 + 17.39 = 22.23 \text{ €}$$

$$C_t = C_T / m_m = 22.23 / 23 = 0.97 \text{ €/kg}$$

#### A.4. Cálculo da análise de produtividade

A partir dos dados da Tabela A.23, que indica a produção total no tingimento de malhas na TMG-AT no ano de 2016 e a sua distribuição em artigos de 100% algodão e restantes, foi calculada a percentagem de 100% algodão, tanto em termos de número de partidas como em termos de peso de malha tingida.

Tabela A.23 - Produção na secção de tingimento de malhas da TMG-AT no ano 2016

	$m_m$ (kg)	nº partidas
Total	282 535	1904
100% CO	199 632	1382
Outros	79 510	521

$$\%_{e,CO} = \frac{e_{CO}}{e_t} = \frac{1382}{1904} \times 100\% = 71\% \quad (23)$$

$$\%_{P,CO} = \frac{m_{m,CO}}{m_{m,t}} = \frac{199\,632}{282\,535} \times 100\% = 73\% \quad (24)$$

Como  $\%_{e,CO} \cong \%_{P,CO}$ , admitiu-se distribuição igual por todas as máquinas de tingimento, independente da sua carga máxima.

Foi também admitido que a redução do tempo de processo, ou seja, a relação entre o tempo dos processos Novacron e Avitera é igual para todas as máquinas, e foi obtido a partir dos resultados da Tabela 19, calculando a média das três cores.

$$\%_t = \frac{\frac{t_{Avi,1110} + t_{Avi,3597} + t_{Avi,5984}}{t_{Nov,1110} + t_{Nov,3597} + t_{Nov,5984}}}{3} = \frac{\frac{8.50 + 8.83 + 8.83}{9.60 + 10.50 + 10.33}}{3} = 0.860 = 86.0\% \quad (25)$$

A produtividade teórica com tingimento Avitera foi calculado para casos de tingimento de 25%, 50%, 75% e 100% das partidas de 100% algodão com o processo Avitera.

Exemplo: Massa de malha 100% Algodão tingida 25% tingidos com Avitera, 75% tingidos com Novacron.

$$\begin{aligned} m_{m,25\%Avit} &= m_{m,100\%CO} \times (\%_t * 0.25 + 100\% * 0.75) \\ &= 199\,632 * 96.5\% = 206\,852 \text{ kg/ano} \end{aligned} \quad (26)$$

Este valor corresponde a um aumento de produtividade de  $206\,852 - 199\,632 = 7220 \text{ kg/ano}$ , que corresponde a um aumento em  $\frac{7220}{199\,632} \times 100\% = 4\%$  no tingimento de artigos 100% algodão e  $\frac{7220}{282\,535} \times 100\% = 3\%$  na produção total no tingimento de malhas. Os resultados encontram-se na Tabela 21 da secção 6.3.



## B. Dados e diagramas dos processos

### B.1. Aditivos e auxiliares do processo

A Tabela B.24 lista as concentrações dos produtos químicos utilizados no processo Avitera. Os corantes, sal e álcali não se encontram aqui tabelados dado que as suas concentrações variam consoante a cor tingida

Tabela B.24 – Concentrações dos componentes utilizados em cada etapa do processo Avitera.

Etapa	Componente	Concentração (g.dm <sup>-3</sup> )
Anti-óleo	Invatex CS	3.00
	Ultravon PRE	3.00
	NaOH	2.00
GPB	Invadine DA	1.00
	Invatex LTA	0.80
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2.00
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.60
	Invazyme LTE	0.26
	Invazyme CAT	0.20
Tingimento	Albatex DS	1.50
	Albafluid CD	1.00
	Albaflow JET	0.40
Neutralização	CH <sub>3</sub> COOH	0.40

As recomendações de sal e álcali fornecidas para tingimento com corantes Avitera SE apresentam valores para percentagens de corante pontuais. Para utilização prática das tabelas, estes valores foram convertidos em intervalos e resumidos na Tabela B.25.

Tabela B.25 - Tabela de sal e álcali para  $RB \geq 8 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

Corante	NaCl	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaOH	
			36°Be	50°Be
%	g·dm <sup>-3</sup>	g·dm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·dm <sup>-3</sup>	cm <sup>3</sup> ·dm <sup>-3</sup>
[0;0.5[	30	8	0.0	0.00
[0.5;0.75[	40	5	0.5	0.26
[0.75;1.5[	50	5	1.0	0.52
[1.5;2.5[	55	5	1.2	0.62
[2.5;3.5[	60	5	1.5	0.78
[3.5;4.5[	70	5	2.0	1.04
[4.5;∞[	80	5	2.5	1.30

Foi necessário realizar uma conversão da quantidade de NaOH (Equação 27), dado que foram fornecidos valores para densidade relativa 36 °Be, sendo que a densidade do NaOH utilizado foi de 50 °Be.

$$V_{50^{\circ}Be} = \frac{V_{36^{\circ}Be} \times 0.57}{1.1} \quad (27)$$

## B.2. Dados do processo Novacron

As Figuras B.35 e B.36 mostram, respectivamente, os perfis de temperatura dos programas de tingimento e ensaboamento Novacron, com os instantes de doseamento e produtos químicos doseados

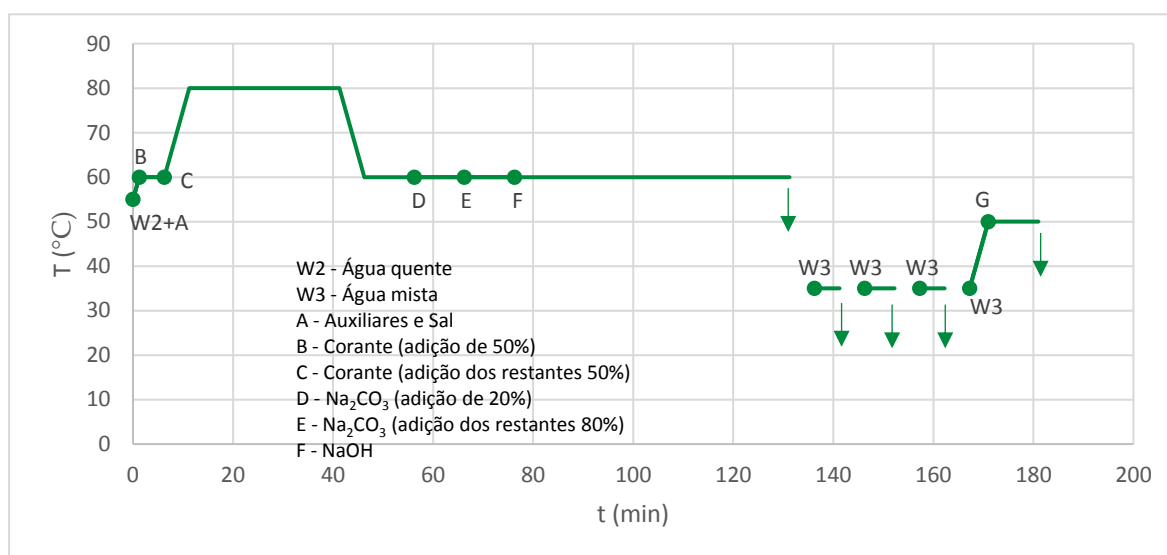


Figura B.35 - Perfil de temperatura do programa de tingimento Novacron

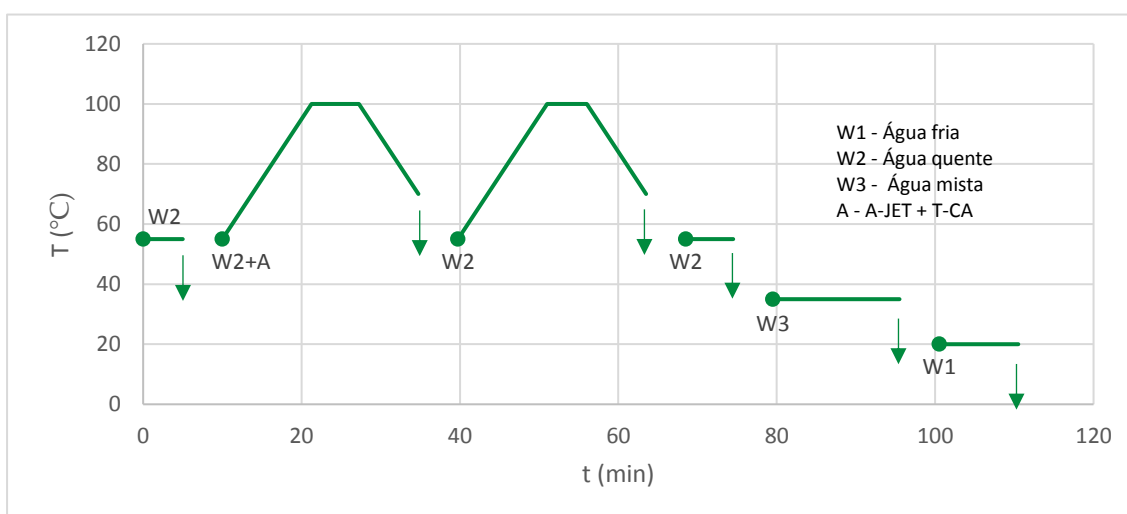


Figura B.36 - Programa de ensaboamento Novacron para cores escuras. No ensaboamento de cores claras são apenas realizados os estágios 2 e 6 deste programa.

A Tabela B.26 lista os dados recolhidos com o programa OrgaTEX dos processos Novacron seleccionados para comparação com o processo Avitera.

Tabela B.26 – Dados dos processos Novacron recolhidos do OrgaTEX

Cor	Lote	P (kg)	RB ( $\text{dm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$ )	$Q_{\text{vap}}$ (kWh)	$Q_{\text{ee}}$ (kWh)	$V_w$ ( $\text{m}^3$ )	t (hr)
1110	38845	23	8	50.21	14	0.973	9:36
3597	50752	28	8	72.82	28	2.630	10:35
	48018	18	10	58.52	29	2.278	10:21
	49234	18	8	46.82	25	1.703	9:50
	51041	25	8	65.02	28	2.324	10:43
	47911	10	10	32.51	13	1.228	11:17
	50903	15	8	39.01	15	1.428	10:32
	49237	16	8	41.61	14	1.526	10:45
5984	49389	16	8	41.61	14	1.523	9:59
	48495	23	8	59.82	18	1.525	10:30
	47765	9	12	35.11	13	1.459	10:19
	49235	15	8	39.01	14	1.343	9:54
	48494	18	8	46.82	24	1.713	10:40

As Tabelas B.27 e B.28 listam as concentrações de produtos químicos e corantes dos processos apresentados na Tabela B.26. Os preços de todos os produtos químicos referidos no trabalho encontram-se na Tabela B.29.

Tabela B.27 - Concentrações de aditivos dos processos Novacron

Cor	Lote	Aditivos (g·dm <sup>-3</sup> )														
		I-CS	U-PRE	NaOH	I-DA	I-LTA	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	I-LTE	I-CAT	A-DS	A-CD	A-JET	NaCl	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	AcAc	T-CA
5984	48495	3.00	3.00	4.40	1.00	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	0.80	0.80	100.00	5.00	0.80	0.40
	49235	3.00	3.00	4.40	1.50	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	100.00	5.30	0.80	0.40
	48494	3.00	3.00	4.40	1.00	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	0.80	0.80	100.00	4.00	0.80	0.40
	47765	3.00	3.00	3.40	1.50	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	80.00	5.00	0.70	0.40
3597	49389	3.00	3.00	3.80	1.50	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	90.00	5.00	0.80	0.40
	49237	3.00	3.00	3.80	1.50	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	90.00	5.00	0.80	0.40
	50903	3.00	3.00	3.80	1.00	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	90.00	5.00	0.80	0.40
	47911	3.00	3.00	4.00	1.50	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	90.00	5.00	0.70	0.40
	51041	3.00	3.00	4.00	1.00	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	95.00	5.00	0.70	0.40
	49234	3.00	3.00	3.80	1.50	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	90.00	5.00	0.80	0.40
	48018	3.00	3.00	3.60	1.50	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	85.00	5.00	0.80	0.40
	50752	-	1.00	2.20	-	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	90.00	5.00	0.80	0.40
1110	38845	3.00	3.00	1.50	1.00	0.80	2.00	0.26	0.20	1.50	1.00	0.80	30.00	5.00	0.80	0.40

Tabela B.28 – Percentagens de corantes dos processos de tingimento Novacron

Cor	Lote	Corantes (%)					
		S-G	S-R				
5984	59.82	1.20%	2.80%				
	49235	0.90%	3.00%				
	48494	1.60%	3.50%				
	47765	0.60%	2.30%				
		S-G	SG	S-GL	C-3R	FN-2R	S-3B
3597	49389	-	1.82%	-	-	0.72%	1.18%
	49237	-	1.90%	-	-	0.74%	1.12%
	50903	-	2.05%	-	0.72%	-	0.97%
	47911	-	2.10%	-	-	0.74%	1.12%
	51041	-	2.10%	-	-	0.88%	1.24%
	49234	-	1.82%	-	-	0.72%	1.18%
	48018	2.05%	-	0.52%	-	-	0.64%
	50752	-	2.05%	-	0.72%	-	0.97%
		H-4G	FN 2-R				
1110	38845	0.28%	0.11%				

Tabela B.29 - Preços dos componentes utilizados

Preços dos componentes		
Designação	Abreviatura	Preço (€-kg)
Ácido acético glacial	CH3COOH	1.00
Água oxigenada 200 V	H2O2	0.38
Albaflow JET	A-JET	5.10
Albafluid CD	A-CD	1.48
Albatex DS	A-DS	1.83
Amarelo Brilhante Avitera SE	AB-SE	12.50
Amarelo Brilhante Novacron H-4GN	H-4GN	32.96
Amarelo Novacron FN-2R	FN-2R	13.49
Azul Escuro Novacron S-GL	S-GL	9.99
Azul Marinho Novacron SG	SG	8.49
Deep Sea Avitera SE	DS-SE	12.71
Gold Avitera SE	G-SE	10.97
Invadine DA	I-DA	2.67
Invatex CS	I-CS	1.50
Invatex LTA	I-LTA	3.93
Invazyme CAT	I-CAT	3.86
Invazyme LTE	I-LTE	4.32
Laranja Novacron C-3R	C-3R	14.30
Preto Avitera SE	P-SE	9.85
Preto Novacron Super G	S-G	9.45
Preto Novacron Super R	S-R	9.45
Rubi Novacron S-3B	S-3B	9.44
Sal Fino Recristalizado	NaCl	0.13
Sky Avitera SE	S-SE	23.71
Soda cáustica líquida	NaOH	0.28
Soda solvay	Na2CO3	0.35
Sulfato de sódio	Na2SO4	0.18
Toxal CA ECO	T-CA	1.65
Ultravon PRE	U-PRE	2.92
Vermelho Avitera SE	V-SE	18.48

## C. Tabelas de resultados dos testes de laboratório e produção

### C.1. Análise de reprodutibilidade

As Tabelas C.30 a C.32 listam as leituras de cor efectuadas para análise da reprodutibilidade de cor.

*Tabela C.30 - Leituras de cor da análise de reprodutibilidade da cor 5984*

Reprodutibilidade cor 5984 - Coordenadas e Desvios Amostra-Padrão							
Ensaio	L*	c*	h°	dL	dC	dH	dE
a	15.91	2.56	276.22	0.12	-0.48	0.16	0.52
b	15.79	2.61	277.62	0.00	-0.42	0.25	0.49
c	15.72	2.70	274.97	-0.07	-0.31	0.08	0.33
d	15.35	2.94	274.97	-0.43	-0.01	0.08	0.44
e	15.54	3.07	274.19	-0.25	0.15	0.03	0.29
f	15.75	2.95	272.63	-0.04	0.00	-0.07	0.08
g	15.86	3.02	273.72	0.07	0.08	0.00	0.11
h	16.22	3.02	272.00	0.42	0.08	-0.11	0.44
i	16.63	3.19	270.75	0.83	0.29	-0.19	0.90
j	15.58	3.33	270.29	-0.21	0.47	-0.22	0.56
k	15.33	3.08	273.10	-0.45	0.16	-0.04	0.48

*Tabela C.31 - Leituras de cor da análise de reprodutibilidade da cor 1110*

Reprodutibilidade cor 1110 - Coordenadas e Desvios Amostra-Padrão							
Ensaio	L*	c*	h°	dL	dC	dH	dE
a	82.73	56.07	85.83	-0.02	-0.11	0.01	0.12
b	83.12	54.96	86.34	0.12	-0.52	0.39	0.66
c	82.79	57.08	85.62	0.00	0.26	-0.15	0.30
d	83.12	56.18	85.99	0.12	-0.07	0.13	0.19
e	82.18	57.73	85.60	-0.22	0.50	-0.16	0.57
f	82.73	56.75	85.91	-0.02	0.14	0.07	0.16
g	82.40	56.94	85.44	-0.14	0.21	-0.28	0.38
h	83.18	54.96	85.94	0.14	-0.52	0.09	0.55
i	82.90	56.67	85.86	0.04	0.11	0.03	0.12
j	82.82	56.45	85.65	0.01	0.03	-0.13	0.13

Tabela C.32 - Leituras de cor da análise de reprodutibilidade da cor 3597

Reprodutibilidade cor 3597 - Coordenadas e Desvios Amostra-Padrão							
Ensaio	L*	c*	h°	dL	dC	dH	dE
a	18.30	5.49	275.59	-0.24	0.06	0.22	0.33
b	18.56	5.64	275.84	-0.02	0.22	0.25	0.34
c	19.37	5.31	269.58	0.69	-0.12	-0.50	0.86
d	19.03	5.47	271.41	0.39	0.04	-0.28	0.48
e	18.22	5.48	276.09	-0.31	0.05	0.28	0.42
f	18.78	5.46	273.08	0.18	0.03	-0.08	0.20
g	18.06	5.38	274.84	-0.45	-0.05	0.13	0.47
h	18.31	5.21	273.33	-0.23	-0.23	-0.05	0.33

## C.2. Análises de robustez

As Tabelas C.33 a C.38 listam as leituras de cor efectuadas para análise da robustez ao uso de auxiliares de tingimento (C.33 a C.35), à concentração de sal (C.36) e de álcali (C.38) e à relação de banho (C.37).

Tabela C.33 - Leituras de cor de ensaios da cor 5984 sem auxiliares de tingimento

Ensaos sem auxiliares, cor 5984 - Coordenadas e Desvios Amostra-Padrão							
Ensaio	L*	c*	h°	dL	dC	dH	dE
I	15.72	3.15	275.59	-0.03	-0.01	-0.08	0.08
II	15.71	3.16	274.50	-0.04	0.01	-0.15	0.15
III	16.57	3.18	277.93	0.81	0.03	0.07	0.81
IV	15.76	3.43	274.81	0.01	0.33	-0.13	0.35
V	15.88	2.90	280.59	0.13	-0.31	0.24	0.42
VI	14.87	3.13	277.15	-0.87	-0.03	0.02	0.87
<b>Média</b>	<b>15.75</b>	<b>3.16</b>	<b>276.76</b>				

Tabela C.34 - Leituras de cor de ensaios da cor 1110 sem auxiliares de tingimento

Ensaos sem auxiliares, cor 1110 - Coordenadas e Desvios Amostra-Padrão							
Ensaio	L*	c*	h°	dL	dC	dH	dE
I	82.38	56.76	86.43	-0.06	0.26	0.27	0.38
II	82.43	55.76	86.61	-0.04	-0.12	0.41	0.43
III	82.32	56.16	85.70	-0.08	0.04	-0.27	0.28
IV	82.65	55.57	85.94	0.04	-0.18	-0.09	0.21
V	82.54	56.27	85.86	0.00	0.08	-0.15	0.16
VI	82.85	55.89	85.81	0.11	-0.06	-0.19	0.23
<b>Média</b>	<b>82.53</b>	<b>56.07</b>	<b>86.06</b>				

Tabela C.35 - Leituras de cor de ensaios da cor 1110 sem auxiliares de tingimento

Ensaio sem auxiliares, cor 3597 - Coordenadas e Desvios Amostra-Padrão							
Ensaio	L*	c*	h°	dL	dC	dH	dE
I	17.86	5.62	277.14	-0.83	-0.09	0.32	0.90
II	19.23	5.75	270.88	0.37	0.04	-0.43	0.57
III	19.73	5.64	271.46	0.80	-0.07	-0.36	0.88
IV	18.80	6.17	277.65	-0.01	0.48	0.38	0.61
V	18.45	5.38	275.22	-0.31	-0.34	0.09	0.47
<b>Média</b>	<b>18.81</b>	<b>5.71</b>	<b>274.47</b>				

Tabela C.36 – Leituras de cor do teste de robustez à variação da concentração de sal

Variação da concentração de sal	Coordenadas e diferença para o padrão											
	Cor 3597				Cor 5984				Cor 1110			
	L*	c*	h°	dE	L*	c*	h°	dE	L*	c*	h°	dE
-30%	19.63	5.83	273.71	1.01	16.45	3.16	286.80	0.70	83.13	54.90	86.46	0.74
	20.00	6.01	271.90	1.40	16.13	3.15	287.59	0.42	83.09	55.56	85.60	0.36
	20.27	6.59	274.68	1.91	16.45	3.33	284.72	0.82	83.05	55.23	85.46	0.51
-20%	19.49	5.79	272.82	0.89	15.92	3.14	287.08	0.27	82.81	56.78	86.04	0.22
	19.60	5.77	272.51	0.97	16.06	3.04	287.27	0.29	82.87	56.22	85.59	0.18
	19.89	6.09	274.11	1.34	16.15	3.41	285.07	0.68	83.09	55.23	85.77	0.44
-10%	18.79	5.45	274.63	0.22	16.41	3.25	285.36	0.73	82.80	54.75	86.04	0.62
	19.62	5.76	272.54	0.98	16.07	3.28	285.09	0.51	82.97	56.02	85.66	0.19
	19.04	6.10	274.92	0.82	15.78	3.33	285.72	0.48	83.02	56.27	86.16	0.27
0%	<b>18.58</b>	<b>5.43</b>	<b>273.72</b>	<b>0.00</b>	<b>15.79</b>	<b>2.95</b>	<b>287.42</b>	<b>0.00</b>	<b>82.79</b>	<b>56.38</b>	<b>85.82</b>	<b>0.00</b>
10%	18.55	5.52	274.34	0.12	15.51	2.80	291.65	0.43	82.51	58.16	85.24	0.79
	18.56	5.31	273.10	0.15	15.60	3.08	286.20	0.26	82.78	56.99	85.26	0.47
	18.86	5.81	275.45	0.51	15.55	3.17	285.81	0.37	82.72	57.73	85.87	0.50
20%	18.05	5.23	275.15	0.53	15.35	2.84	290.03	0.48	82.44	57.96	85.21	0.75
	18.44	5.02	271.07	0.55	15.23	2.79	287.31	0.59	82.59	57.88	85.32	0.67
	18.06	5.40	275.87	0.52	15.30	3.12	286.24	0.53	82.62	57.45	85.97	0.42
30%	18.06	5.17	274.39	0.53	14.59	2.63	294.27	1.32	82.17	59.06	84.89	1.23
	18.33	5.15	273.39	0.37	15.23	2.91	289.13	0.57	82.17	56.53	85.37	0.40
	18.30	5.62	276.24	0.43	15.11	3.10	283.34	0.74	82.74	58.17	85.81	0.66



Tabela C.37 - Leituras de cor do teste de robustez à variação da relação de banho

Relação de Banho (cm <sup>3</sup> ·g <sup>-1</sup> )	Coordenadas e diferença para o padrão											
	Cor 3597				Cor 5984				Cor 1110			
	L*	c*	h°	dE	L*	c*	h°	dE	L*	c*	h°	dE
8	18.58	5.43	273.72	0.00	15.79	2.95	287.42	0.00	82.79	56.38	85.82	0.00
10	19.11	5.84	273.06	0.64	15.69	2.68	295.42	0.62	83.21	55.33	86.05	0.45
	18.83	5.40	272.18	0.29	15.66	2.93	289.61	0.19	82.59	55.07	85.89	0.49
	18.55	5.48	274.70	0.13	15.84	2.65	291.55	0.45	83.07	56.08	86.36	0.43
12	18.92	5.50	273.02	0.32	16.10	3.01	291.49	0.41	83.25	54.13	86.36	0.94
	19.13	5.64	272.43	0.55	15.89	2.99	289.56	0.18	82.72	54.27	86.20	0.83
	18.77	5.70	275.84	0.41	16.21	2.70	288.53	0.52	82.77	55.68	85.71	0.27
14	19.32	5.60	272.82	0.68	16.21	2.99	291.55	0.49	83.37	54.19	86.08	0.86
	19.23	5.62	273.33	0.60	16.03	2.94	291.40	0.35	82.57	53.51	85.58	1.08
	19.02	5.79	275.37	0.57	16.32	2.68	289.40	0.63	82.92	54.83	85.82	0.57
16	19.48	5.61	271.98	0.84	16.64	3.34	286.17	0.97	83.11	53.13	86.04	1.22
	19.41	5.51	271.53	0.78	16.26	3.15	287.06	0.53	82.71	52.21	86.05	1.55
	19.49	5.69	274.36	0.84	16.37	2.82	289.02	0.60	82.93	53.29	86.10	1.16
20	19.54	5.57	272.12	0.87	16.75	2.84	293.12	1.03	83.17	53.23	85.69	1.17
	19.77	5.67	272.15	1.09	16.93	3.22	288.75	1.18	82.80	51.56	86.10	1.79
	19.40	5.52	272.46	0.74	17.08	2.98	285.45	1.28	82.35	52.50	84.83	1.62

Tabela C.38 - Leituras de cor do teste de robustez à variação da concentração de álcali

Variação da concentração de álcali	Coordenadas e diferença para o padrão											
	Cor 3597				Cor 5984				Cor 1110			
	L*	c*	h°	dE	L*	c*	h°	dE	L*	c*	h°	dE
-30%	18.97	5.62	272.90	0.41	15.56	2.73	290.32	0.40	82.81	57.51	85.71	0.43
	19.09	5.49	272.13	0.49	16.14	2.71	289.95	0.48	82.67	57.28	84.95	0.73
	18.82	5.24	273.73	0.29	16.21	2.79	294.32	0.64	82.64	57.28	85.00	0.69
-20%	18.77	5.46	272.47	0.23	15.72	2.83	290.09	0.23	82.77	56.69	85.79	0.12
	18.63	5.49	273.30	0.09	15.88	2.68	290.81	0.40	82.78	57.54	85.65	0.45
	18.64	5.49	272.39	0.18	16.13	3.06	289.18	0.38	82.95	57.60	85.44	0.53
-10%	18.44	5.22	272.91	0.27	15.79	2.93	287.12	0.03	82.74	57.41	85.69	0.39
	18.64	5.33	274.59	0.16	15.69	2.93	288.96	0.14	82.97	56.62	85.83	0.11
	18.96	5.74	273.03	0.47	16.15	3.21	287.86	0.48	82.35	57.12	85.31	0.49
0%	<b>18.58</b>	<b>5.43</b>	<b>273.72</b>	<b>0.00</b>	<b>15.79</b>	<b>2.95</b>	<b>287.42</b>	<b>0.00</b>	<b>82.79</b>	<b>56.38</b>	<b>85.82</b>	<b>0.00</b>
10%	18.85	5.63	273.80	0.32	15.39	2.76	289.97	0.49	82.90	56.38	85.86	0.05
	18.54	5.66	274.12	0.24	16.03	3.14	285.55	0.35	82.83	57.00	85.77	0.23
	18.30	5.40	274.03	0.25	15.84	3.17	287.37	0.27	82.60	57.19	84.95	0.71
20%	18.27	5.68	273.94	0.37	15.71	2.87	290.39	0.23	82.83	57.10	85.85	0.27
	18.65	5.66	274.25	0.25	15.82	3.21	286.37	0.33	82.73	57.11	85.57	0.33
	18.55	5.32	274.19	0.13	15.77	3.10	290.48	0.27	82.77	57.63	85.19	0.66
30%	18.81	5.65	273.99	0.31	15.27	3.08	298.38	0.88	82.72	57.28	85.80	0.34
	18.24	5.29	275.10	0.37	15.30	3.24	298.14	0.91	82.29	57.85	86.76	0.91
	18.60	5.45	272.99	0.09	15.81	3.05	288.63	0.15	82.84	57.16	85.45	0.40

### C.3. Avaliação da qualidade de tingimento

As Tabelas C.39 a C.42 listam os graus de solidez das avaliações de qualidade realizadas a amostras de laboratório e dos ensaios à escala laboratorial.

*Tabela C.39 - Solidez ao suor, à água e à lavagem de ensaios em laboratório da cor 1110 em testemunhos multifibras*

Solidez de ensaios em laboratório cor - 1110												
Fibra	Avitera 60°C c/ 3 Lavagens a 60°C				Avitera 60°C c/ 4 Lavagens a 60°C				Avitera 60°C c/ Ensaboamento a 100°C			
	Suor alc.	Suor ác.	Água	A2S	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem
Acetato	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Algodão	4	4	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Poliamida	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Poliéster	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Acrílico	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Lã	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

*Tabela C.40 - Solidez ao suor, à água e à lavagem de ensaios em laboratório da cor 5984 em testemunhos multifibras*

Solidez de ensaios em laboratório - cor 5984												
Fibra	Avitera 60°C c/ 3 Lavagens a 60°C				Avitera 60°C c/ 4 Lavagens a 60°C				Avitera 60°C c/ Ensaboamento a 100°C			
	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem
Acetato	4	4	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5
Algodão	3	3/4	3/4	4/5	3	3/4	4	4/5	3	3/4	4	4/5
Poliamida	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5
Poliéster	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5
Acrílico	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5
Lã	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

Tabela C.41 - Solidez ao suor, à água e à lavagem de ensaios em laboratório da cor 3597 em testemunhos multifibras

Solidez de ensaios em laboratório - cor 3597												
Fibra	Avitera 60°C c/ 3 Lavagens a 60°C				Avitera 60°C c/ 4 Lavagens a 60°C				Avitera 60°C c/ 4 Lavagens a 70°C			
	Suor alc.	Suor ác.	Água	A2S	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem
Acetato	4	4	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5
Algodão	2/3	2/3	4	4/5	2/3	2/3	4	4/5	3	3	4	4/5
Poliamida	3/4	3/4	3/4	4	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5
Poliéster	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5	4/5	4/5	4	4/5
Acrílico	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5
Lã	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Fibra	Avitera 60°C c/ Ensaboamento a 100°C				Avitera 80°C c/ Ensaboamento a 100°C				Novacron 80°C c/ Ensaboamento a 100°C			
	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem
Acetato	4	4	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5
Algodão	3	3	4	4/5	3/4	3/4	4	4/5	3/4	4	4	4
Poliamida	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5	4	4	4	4/5
Poliéster	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Acrílico	4	4	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Lã	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

Tabela C.42 - Solidez ao suor, à água e à lavagem de ensaios em produção em testemunhos multifibras

Fibra	Solidez de ensaios em produção											
	Cor 5984				Cor 1110				Cor 3597			
	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem	Suor alc.	Suor ác.	Água	Lavagem
Acetato	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5
Algodão	3/4	4	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5	3/4	3/4	4	4/5
Poliamida	4/5	4	3/4	4	4/5	4/5	4	4/5	4	4	4	4
Poliéster	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5
Acrílico	4	4	4	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4	4	4/5	4/5
Lã	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5	4/5

#### C.4. Dados de consumo dos processos

Tabela C.43 - Dados de consumo dos processos Avitera e Novacron para cada

Cor	$Q_{vap/m}$ (kWh·kg <sup>-1</sup> )		$Q_{ee/m}$ (kWh·kg <sup>-1</sup> )		$V_{w/m}$ (m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> )		t (hr)	
	Avitera	Novacron	Avitera	Novacron	Avitera	Novacron	Avitera	Novacron
1110	1.72	2.18	0.7	0.6	$6.84 \times 10^{-2}$	$4.23 \times 10^{-2}$	8.50	9.60
3597	1.76	2.76	0.7	1.2	$7.44 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-1}$	8.83	10.50
5984	1.76	2.93	0.7	1.1	$7.42 \times 10^{-2}$	$1.03 \times 10^{-1}$	8.83	10.33

## D. Figuras auxiliares

A Figura D.37 mostra um exemplo de um gráfico de curvas de calibração de corantes, representando a reflectância do corante ao longo do espectro visível. As curvas correspondem a várias concentrações do corante, sendo que a curva superior (a tracejada) representa a reflectância do substrato.

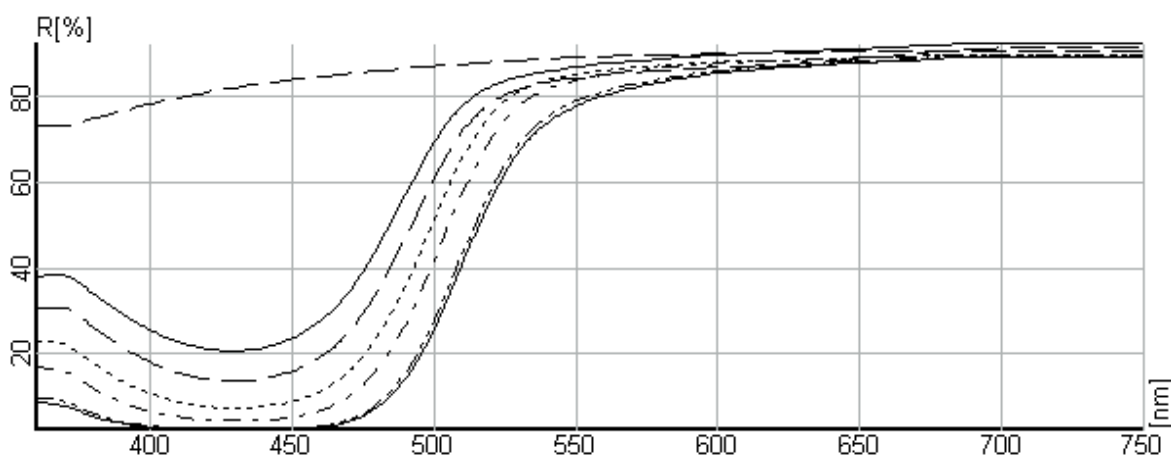


Figura D.37 - Curvas de calibração do corante Amarelo Brilhante SE

As Figuras D.38 a D.40 mostram a distribuição das coordenadas de cor no tingimento sem auxiliares (secção 5.4).

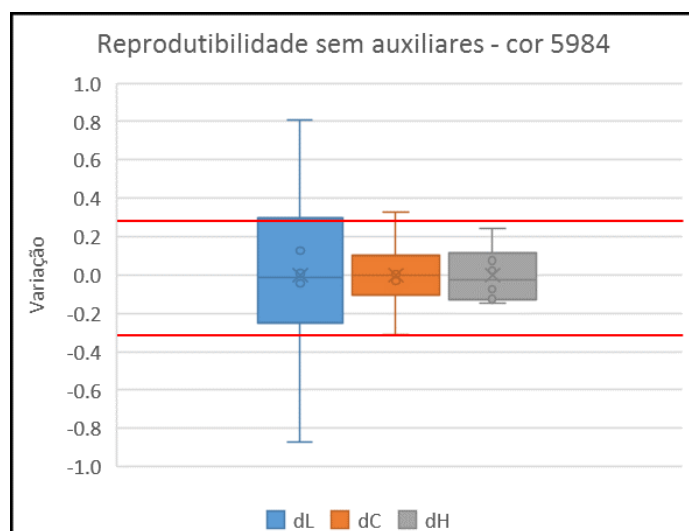


Figura D.38 - Distribuição das diferenças em cada coordenada na cor 5984 para tingimento sem auxiliares

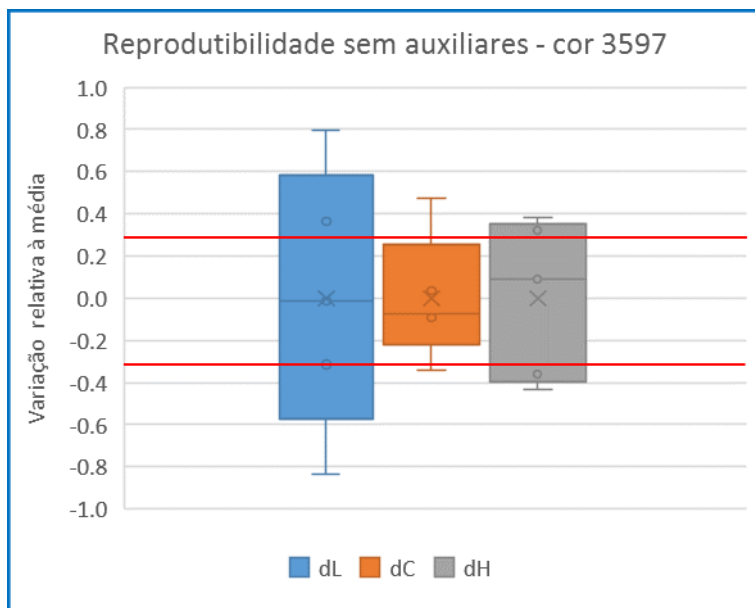


Figura D.39 - Distribuição das diferenças em cada coordenada na cor 3597 para tingimento sem auxiliares

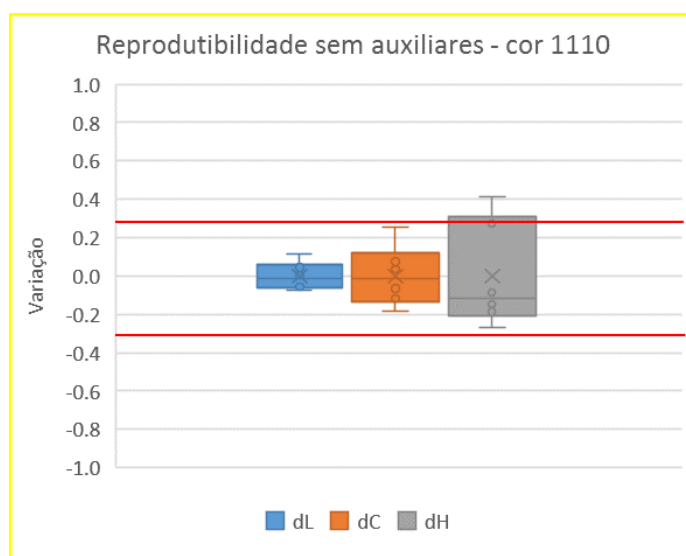


Figura D.40 - Distribuição das diferenças em cada coordenada na cor 1110 para tingimento sem auxiliares

As Figuras D.41 a D.43 ilustram a localização absoluta das coordenadas de cor no tingimento sem auxiliares (secção 5.4)

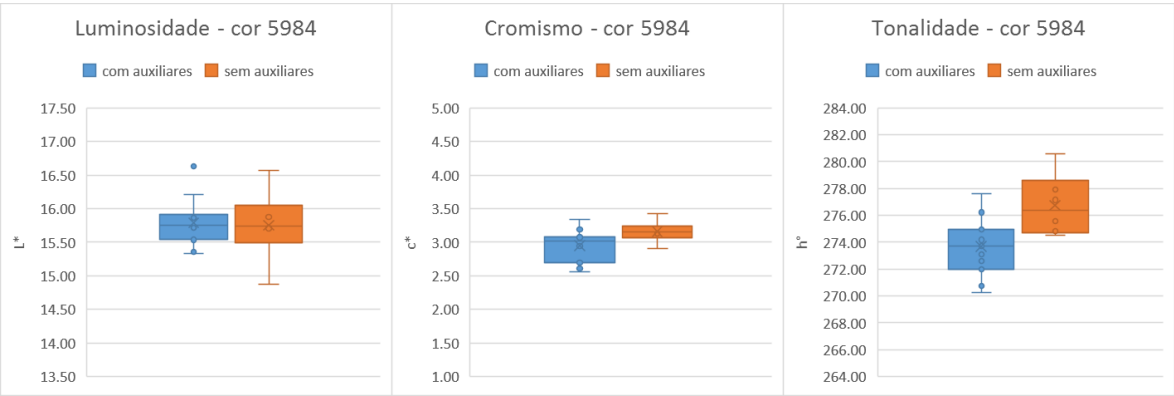


Figura D.41 – Coordenadas de cor absolutas em tingimento com e sem auxiliares (cor 5984)

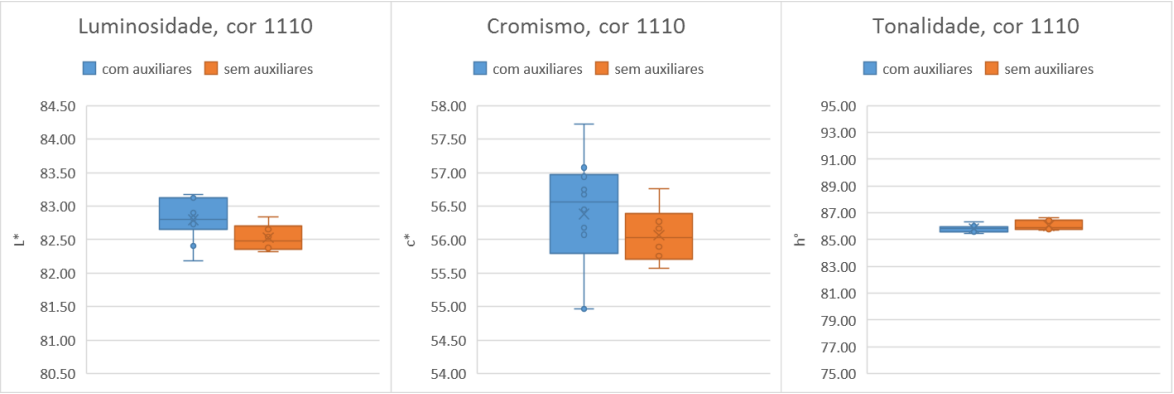


Figura D.42 - Coordenadas de cor absolutas em tingimento com e sem auxiliares (cor 1110)

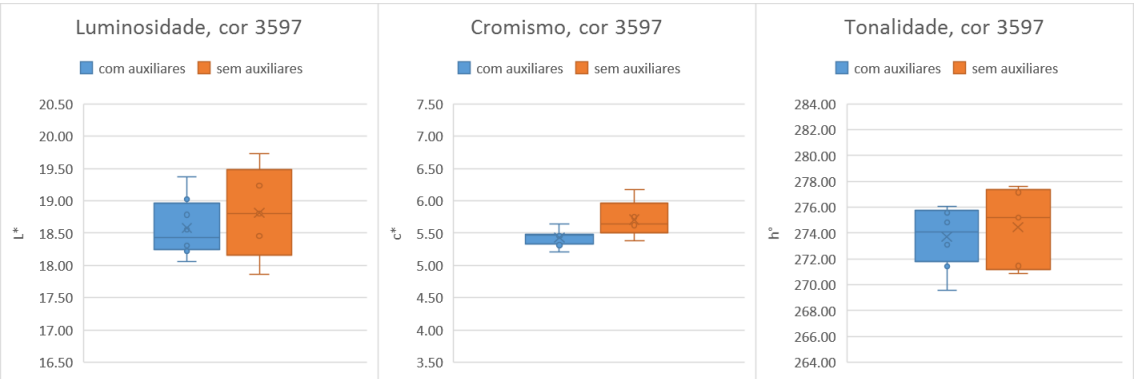


Figura D.43 - Coordenadas de cor absolutas em tingimento com e sem auxiliares (cor 3597)